

THÈSE

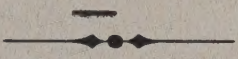
présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

par

ANTOINE DEMORTIER



Étude de la Structure des Solutions
Métal-Ammoniac diluées et moyennement concentrées.
Thermodynamique de l'Électron Solvaté.



Soutenue le 28 Avril 1970 devant la Commission d'Examen



M^{lle} M. QUINTIN, Président

MM. M. MAGAT,	}	Examineurs
R. SCHAAL,		
E. ROTH,		
G. LEPOUTRE,		

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

par

ANTOINE DEMORTIER

Étude de la Structure des Solutions
Métal-Ammoniac diluées et moyennement concentrées.
Thermodynamique de l'Électron Solvaté.

Soutenue le 28 Avril 1970 devant la Commission d'Examen

M ^{lle} M. QUINTIN,	Président
MM. M. MAGAT,	} Examineurs
R. SCHAAL,	
E. ROTH,	
G. LEPOUTRE,	

TURSE

par

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences

par

ANTOINE DEMORTIER



Étude de la structure des solutions

Méthode-Ammoniac dilués et moyennement concentrés.

Thermodynamique de l'électrolyte.

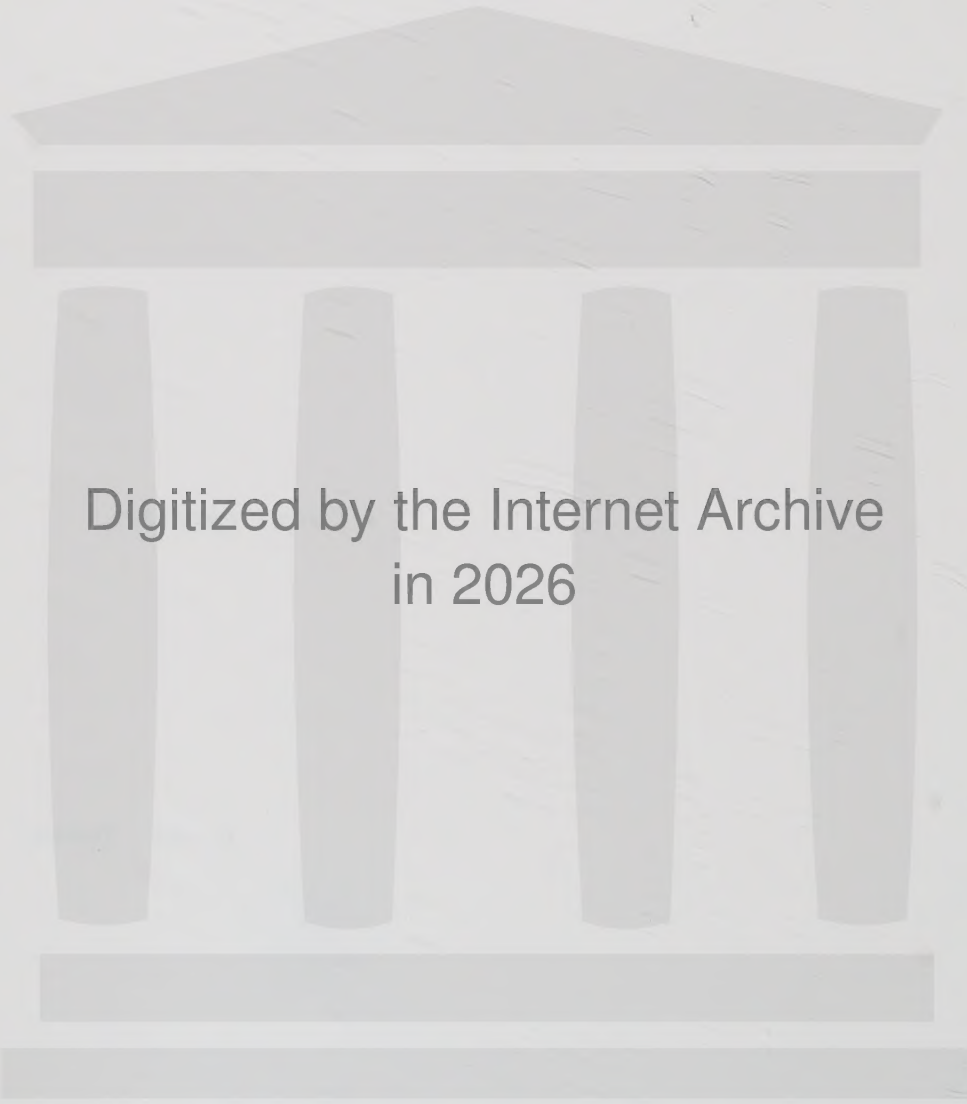


Reçu le 25 Avril 1905 devant la Commission d'Examen

MM. M. GUTHRIE
MM. M. MABAT
M. L. L. L.
M. L. L. L.
M. L. L. L.

A mes parents,

A ma femme,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550207_0036

Ce travail a été effectué à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles de Lille dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Lepoutre. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir orienté sur ce sujet et pour m'avoir constamment guidé et encouragé au cours de cette étude.

Mademoiselle Quintin a bien voulu superviser mon travail et m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je ne permets de lui exprimer mes remerciements et ma respectueuse gratitude.

Je remercie Messieurs les Professeurs Magat et Schaal et Monsieur Roth d'avoir accepté de juger cette thèse.

Les mesures de magnétisme des solutions de sodium ont été réalisées dans le laboratoire du Professeur M.C.R. Symons de l'Université de Leicester (Grande Bretagne). Je présente à Monsieur le Professeur Symons ainsi qu'à toute son équipe, mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire de Chimie Physique pour toutes les discussions qui m'ont permis d'effectuer ce travail dans un climat de franche camaraderie.

Je remercie spécialement Monsieur P. Lobry pour sa collaboration efficace aux mesures de masses volumiques.

Pour ce travail, j'ai bénéficié d'une bourse-thèse du Commissariat à l'Energie Atomique.

PLAN

Introduction générale	1
CHAPITRE I - Constante d'association dans les solutions diluées métal-ammoniac	5
Introduction	5
I. Modèle de Becker-Lindquist et Alder	5
- équilibres proposés par B.L.A.	6
- calculs antérieurs des constantes K_1 et K_2	7
- contradictions	10
II. Susceptibilité magnétique des solutions $M-NH_3$	11
- solutions de potassium	11
- solutions de sodium	18
III. Conductibilité des solutions $Na-NH_3$. Calcul des constantes d'équilibre	26
- loi de conductibilité	27
- conductibilité des solutions $Na-NH_3$	29
- discussion	32
IV. Nature des espèces présentes en solution	39
- Taille des ions. Distance minimum d'approche	39
- principales propriétés des solutions $M-NH_3$	42
. Absorption optique	
. masse volumique	
. R.P.E.	
. R.M.N.	
- nature des espèces présentes en solution	44
. cation solvaté	
. électron solvaté	
. espèce neutre paramagnétique	
. espèce diamagnétique	
- Conclusion	50
Conclusion du chapitre I	50

CHAPITRE II - Solutions de concentrations intermédiaires

Introduction	53
I. Masses volumiques.	55
- masses volumiques des solutions $K-NH_3$	55
- discussion	62
- conclusion	74
II. Coefficient de température de la conductibilité	76
- conductibilité spécifique des solutions métal-ammoniac	77
- coefficient de température apparent	85
- coefficient de température à concentration constante	90
. méthode de calcul	
. calcul de la concentration	
. coefficient de température vrai.	
- discussion	93
- conclusion	96
Conclusion du chapitre II	96

CHAPITRE III - Grandeurs thermodynamiques de l'électron en solution dans l'ammoniac. Stabilité de l'électron dans l'eau et l'ammoniac.

Introduction	97
I. Grandeurs thermodynamiques de l'électron en solution dans l'ammoniac	98
- Entropie de l'électron solvaté par rapport à celle de l'ion H^+	99
. enthalpie de dissolution du sodium	
. enthalpie libre de dissolution du sodium	
. entropie relative de l'électron solvaté	
- Passage de l'entropie relative à l'entropie absolue	102
. l'entropie de l'ion H^+	
. l'entropie de l'électron est exceptionnellement grande	

- Grandeurs thermodynamiques de la dissolution de 116 l'électron	103
. Enthalpie de dissolution	
. entropie et enthalpie libre de dissolution	
- Discussion	105
- Conclusion	106
II. Stabilité des électrons en solution	107
- Variation des fonctions thermodynamiques au cours de la réaction de décomposition	107
- construction des diagrammes de stabilité des électrons en solution	110
. diagramme de stabilité de l'eau à 25°C	
. " " de l'ammoniac à -35°C et + 25°C	
- Cinétique de la décomposition du solvant par les électrons solvatés.	118
. électrons solvatés dans l'eau	
. électrons solvatés dans l'ammoniac	
. comparaison des réactions dans l'eau et l'ammoniac.	
- Conclusion	124
Conclusion du Chapitre III	125
CHAPITRE IV - Techniques expérimentales	127
I. Préparation des solutions	127
- Préparation de la cellule	128
- Purification de l'ammoniac	128
- Purification du métal	129
- Préparation de la solution	129
- Dosage des solutions	129
- Matériel utilisé	131

II. Mesure des susceptibilités magnétiques	131
- Etalonnage	132
- Appareillage	135
III. Mesure des masses volumiques	136
- Solutions concentrées	137
. pycnomètre	
. mesures	
. erreurs	
- Solutions diluées	138
- Préparation et dosage des solutions	138
IV. Mesure du coefficient de température de la conductibilité	139
- Cellule de conductibilité sans électrodes	139
. méthode directe	
. méthode de zéro	
. réalisation pratique	
. étalonnage des cellules	
- Mesure de la résistance des solutions metal-ammoniac	147
Conclusion générale	149
ANNEXE I. Conductibilité des solutions de sels dans les solvants de faible constante diélectrique	151
ANNEXE II. Entropie relative de l'électron solvaté dans l'ammoniac à 25°C	159
ANNEXE III. Constante de dissociation de l'ammoniac liquide	163
BIBLIOGRAPHIE	165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'ammoniac liquide pour donner des solutions dont les propriétés très particulières sont attribuées aux électrons cédés à la solution par les atomes de métal. Le but de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance des interactions de ces électrons avec les autres constituants de la solution.

Si le concept d'ions en solution, anions ou cations solvatés par les molécules de solvant, est généralement admis, on s'imagine moins bien que des électrons relativement "libres" puissent exister dans une solution.

Dès 1908, à la suite de travaux sur la conduction de l'électricité dans les solutions diluées de métaux dans l'ammoniac, Kraus(1) a conclu que l'espèce négative ne pouvait être que l'électron solvaté par l'ammoniac. Cet électron solvaté se comporte comme un ion ; il est responsable de la couleur bleue des solutions. Les électrodes métalliques sont réversibles à cette espèce négative. Des électrons solvatés peuvent être produits par électrolyse d'un sel métallique dissout dans l'ammoniac liquide.

L'électron solvaté par l'ammoniac est une "espèce chimique" très réactive. Il réagit sur l'ammoniac lui-même ; cette réaction est cependant assez lente. Il réagit beaucoup plus rapidement sur de nombreuses espèces chimiques : il existe une littérature abondante sur les réactions de réduction réalisées en milieu métal-ammoniac(2).

Suivant la concentration, la nature des solutions métal-ammoniac varie considérablement : on passe d'une manière plus ou moins continue d'une solution de type électrolytique en solution diluée à un quasi-métal en solution concentrée. Ces dernières solutions, de couleur bronze, ont des conductibilités électriques très élevées : à la saturation les solutions de lithium sont plus conductrices que le mercure. Les électrons ne sont plus dans un état lié, mais se trouvent dans une bande de conduction.

Ces propriétés très différentes nous amènent à faire la distinction entre trois types de solutions :

- les solutions diluées (fraction molaire x_2 inférieure à 0,01), de nature électrolytique ; leurs propriétés s'interprètent assez bien par les lois des solutions diluées d'électrolytes.
- les solutions concentrées (x_2 supérieur à 0,08) dont les propriétés tendent vers celles d'un métal liquide.
- les solutions de concentrations intermédiaires. Dans cette zone de concentration les propriétés des solutions varient considérablement et de nombreuses propriétés différentielles passent par des extrêmes.

Dans ce travail, nous nous intéresserons d'abord aux solutions diluées. Des mesures expérimentales telles que la conductibilité électrique et la susceptibilité magnétique montrent qu'il existe des interactions fortes entre les électrons et les cations. Ces propriétés peuvent s'interpréter par les équilibres proposés par Becker, Lindquist et Alder(3) et les lois des électrolytes. Nous discuterons la nature des espèces impliquées dans ces équilibres.

Dans la zone de concentration intermédiaire, nous avons mesuré les variations de la masse volumique des solutions, le volume molaire apparent du métal et le coefficient de température de la conductibilité électrique. Grâce à ces mesures et aux données antérieures, il est possible de préciser la structure des solutions de concentration intermédiaire.

Dans le troisième chapitre, nous calculerons l'entropie standard de l'électron solvaté dans l'ammoniac, entropie qui est exceptionnellenent grande. Nous ferons ensuite quelques commentaires thermodynamiques et cinétiques concernant la stabilité des électrons dans des solvants tels que l'eau et l'ammoniac.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous décrirons les techniques expérimentales employées dans cette étude : préparation et manipulation des solutions métal-ammoniac, méthodes de mesure utilisées...

CHAPITRE I

CONSTANTES D'ASSOCIATION DANS LES SOLUTIONS

DILUEES METAL-AMMONIAC

L'ammoniac est un solvant de faible constante diélectrique ($D = 22$ à -34°C) dans lequel les interactions à courte distance seront importantes. Pour interpréter les principales propriétés des solutions diluées métal-ammoniac, il faut admettre des interactions fortes entre les espèces présentes en solution ; ces interactions conduisent à des associations.

Becker, Lindquist et Alder (3) (B.L.A.) ont proposé un modèle simple comportant deux équilibres d'association ; les constantes de ces équilibres peuvent être calculées à partir de mesures expérimentales. Ce modèle a été critiqué à plusieurs reprises, parce qu'incapable de rendre compte de toutes les propriétés des solutions métal-ammoniac.

Les mesures de susceptibilité magnétique que nous avons effectuées et l'exploitation des résultats antérieurs de la conductibilité des solutions de sodium selon une loi complète nous amènent à confirmer la validité des équilibres B.L.A. Nous essaierons ensuite de préciser la nature des espèces présentes dans les solutions diluées métal-ammoniac.

I. MODELE DE BECKER, LINDQUIST ET ALDER (modèle B.L.A.)

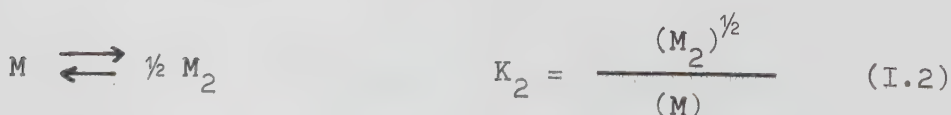
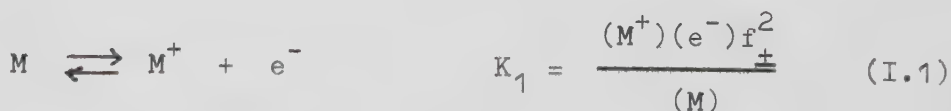
En solution infiniment diluée dans l'ammoniac liquide, les métaux alcalins se dissocient entièrement en ions M^{+} solva-

tés et en électrons solvatés. A -34°C , la conductibilité équivalente limite, Λ° , des solutions de sodium et de potassium est légèrement supérieure à 1000 unités Kohlrausch(4). Quand la concentration de la solution augmente, Λ diminue fortement, passe par un minimum vers $c = 0,04 \text{ M}$ ($\Lambda \sim 500$) et croît rapidement ensuite. La forte diminution de la conductibilité équivalente avant le minimum indique qu'une interaction entre les espèces chargées conduit à une espèce neutre qui ne participe pas à la conduction. Le coefficient de dissociation de cette espèce peut, en première approximation, être donné par le rapport Λ/Λ° . A -34°C , pour une solution Na-NH_3 $0,01 \text{ M}$, ce rapport est voisin de 0,5 ; l'association des espèces chargées est donc très importante.

La solution contient des électrons solvatés et une espèce associée possédant un électron non apparié ; elle est donc paramagnétique. La susceptibilité magnétique molaire atteint à dilution infinie la valeur correspondant à une mole d'électrons libres (5-7). Lorsque la concentration de la solution augmente, la susceptibilité magnétique molaire diminue ; il faut admettre qu'une association entre des espèces paramagnétiques produit une nouvelle espèce diamagnétique.

EQUILIBRES PROPOSES PAR B.L.A.

Ces deux propriétés, magnétisme et conductibilité, peuvent être interprétées qualitativement par deux équilibres proposés par B.L.A.



L'équilibre (I.1) régit la concentration des espèces chargées ; il explique la forte diminution de la conductibilité équivalente

quand la concentration augmente. L'équilibre (I.2) permet d'expliquer la susceptibilité magnétique des solutions. B.L.A. ont appelé l'espèce M monomère et l'ont décrite comme un cation M^+ , solvaté par six molécules d'ammoniac et piégeant un électron ; cet électron orbiterait dans la couche de solvation. L'espèce M_2 , dimère, est constituée de deux monomères. Il est possible d'imaginer d'autres descriptions pour les espèces M et M_2 (paires d'ions, quadrupoles...). Pour l'instant nous ne retiendrons que l'aspect phénoménologique du modèle B.L.A., sans faire aucune hypothèse sur la nature des différentes espèces présentes en solution.

CALCULS ANTERIEURS DES CONSTANTES K_1 et K_2 .

Sur la base du modèle B.L.A., il est possible de calculer les constantes K_1 et K_2 à partir des mesures expérimentales de magnétisme et de conductibilité des solutions diluées.

B.L.A. ont utilisé les mesures magnétiques de Hutchison et Pastor(7) pour les solutions de potassium. A partir de la susceptibilité magnétique, χ_p , on obtient directement la concentration des espèces paramagnétiques :

$$N_p = (M) + (e^-) = \chi_p \frac{kT}{N_0 \beta^2}$$

(β est le magnéton de Bohr, k la constante de Boltzmann, N_0 le nombre d'Avogadro). La concentration de l'espèce M_2 se déduit de la condition de neutralité électrique de la solution et de l'expression de la concentration totale C.

$$\begin{aligned} (M^+) &= (e^-) \\ c &= (M) + (M^+) + 2 (M_2) \end{aligned}$$

d'où :

$$(M_2) = \frac{c - N_p}{2} \quad (I.3)$$

En supposant le coefficient d'activité ionique moyen égal à l'unité, on tire des relations (I.1), (I.2) et (I.3) l'expression suivante :

$$\frac{N_p}{(M_2)^{1/4}} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} + \frac{1}{K_2} (M_2)^{1/4} \quad (I.4)$$

relation linéaire qui permet d'obtenir graphiquement les constantes K_1 et K_2 . La Table (I.1) donne les valeurs calculées par B.L.A. pour les solutions $K-NH_3$.

T	-33°C	1°C	25°C
K_1	0,03	0,05	0,02
K_2	99	30	10

Table (I.1)

Constantes d'équilibre calculées par B.L.A. pour les solutions $K-NH_3$ (susceptibilité magnétique)

Evers et Frank(8) ont supposé que les solutions métal-ammoniac se comportent, en région diluée, comme des électrolytes faibles, et que la conductibilité des solutions suit la loi de Shedlovsky (9) (modification de la loi de dilution d'Ostwald). Le coefficient de dissociation de l'électrolyte, α , est donné par le rapport Λ / Λ_0 , corrigé d'un terme tenant compte de la variation de la mobilité des ions en fonction de la concentration.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} S_{(Z)}$$

En écrivant le coefficient de dissociation en fonction de la concentration totale et des constantes K_1 et K_2 , on obtient :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} S(z) = 1 - \frac{C \alpha_{\pm}^2}{K_1} \left(1 - 2 \frac{K_2}{K_1} \cdot C \alpha_{\pm}^2 \right)$$

expression qui conduit à la relation linéaire :

$$\frac{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda S(z))}{C \Lambda_{S(z)}^2 \alpha_{\pm}^2} = \frac{1}{K_1} + 2 \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 \cdot \frac{C^2 \Lambda_{S(z)}^2 \alpha_{\pm}^2}{\Lambda_0^2} \quad (I.5)$$

Evers et Frank ont ainsi déterminé les constantes K_1 et K_2 pour les solutions de sodium à -34°C en utilisant les données expérimentales de Kraus (4) jusqu'à une concentration voisine de 0,04 M. Le coefficient moyen d'activité est calculé par la loi limite de Debye et Hückel :

$$\ln f = - K q$$

(K est l'inverse du rayon de l'atmosphère ionique, q est la distance caractéristique de Bjerrum). Cette méthode a été reprise pour calculer les constantes K_1 et K_2 des solutions de lithium dans l'ammoniac à -71°C (10). Les résultats sont donnés dans la Table (I.2).

Solution	T °C	D	K_1	K_2	K_2
Na-NH ₃	-34°C	22	$(7,23 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}$		$27,0 \pm 2,4$
Li-NH ₃	-71°C	25	$1,28 \cdot 10^{-3}$		4,33

Table (I.2)

Constantes d'équilibre des solutions Na-NH₃ et Li-NH₃
(Conductibilité électrique)

CONTRADICTIONS

A -34°C , les solutions diluées de sodium et de potassium ont sensiblement la même conductibilité électrique (4). Mais les données moins nombreuses et moins précises ne permettent pas le calcul des constantes pour le potassium à partir de ces conductibilités.

Les mesures de susceptibilité magnétique de Hutchison et Pastor(7) pour les solutions de potassium couvrent une gamme de concentration allant de 0,01 à 0,8 M. Ces auteurs donnent également la susceptibilité de cinq solutions de sodium, de concentration comprise entre 0,06 et 0,3 M. D'après ces mesures, les solutions de sodium et de potassium auraient des susceptibilités magnétiques égales. Dans ces conditions, les couples de constantes devraient être les mêmes pour les deux métaux. Or, il ressort des Tables (I.1) et (I.2) que les couples de constantes calculés pour Na (conductibilité) et pour K(magnétisme) sont nettement différents.

K-NH ₃ à -33°C	$K_1 = 0,03$	$K_2 = 99$
Na-NH ₃ à -34°C	$K_1 = 0,00723$	$K_2 = 27$

De telles différences ont amené plusieurs auteurs (11-13) à ajouter une autre espèce et donc un équilibre supplémentaire aux équilibres B.L.A.

Le modèle proposé par Becker est cependant intéressant à plusieurs points de vue. D'abord sa simplicité. Deux équilibres expliquent qualitativement les propriétés des solutions : le premier gouverne la conductibilité, le second magnétisme. Ensuite, sa facilité de mise en oeuvre. Dans le modèle B.L.A. il y a six inconnues (M , M^+ , e^- , M_2 , K_1 et K_2) reliées par quatre relations :

- les expressions de K_1 et de K_2
- la condition de neutralité de la solution,
- le bilan matière du métal dissout.

La connaissance expérimentale d'une inconnue, ou, plus généralement, d'une grandeur expérimentale fonction d'une ou de plusieurs inconnues, ramène le système à une relation entre deux inconnues (on choisit généralement K_1 et K_2). Le système est encore indéterminé. Il est cependant possible d'obtenir des relations linéaires et de les étudier dans une grande gamme de concentrations pour obtenir les deux inconnues par résolution graphique. Il faut faire remarquer que l'introduction d'une espèce et d'un équilibre supplémentaires rend le système plus indéterminé (Huit inconnues reliées par cinq relations). La résolution d'un tel système nécessite donc une ou plusieurs hypothèses toujours arbitraires.

Pour ces raisons de simplicité, nous nous sommes tenus aux équilibres de B.L.A.. Nous verrons que de nouveaux résultats expérimentaux et de nouveaux calculs conduisent à des constantes d'équilibre qui confirment la validité du modèle B.L.A.

II. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES SOLUTIONS METAL - AMMONIAC.

Pour essayer de lever la contradiction reprochée au modèle B.L.A., nous avons refait le calcul des constantes d'équilibre pour les solutions de potassium. Les valeurs que nous obtenons sont différentes de celles calculées par B.L.A. ; elles sont plus proches des constantes calculées par Evers pour les solutions de sodium. Nos mesures de susceptibilité magnétique montrent que les solutions de sodium sont plus paramagnétiques que celles de potassium. Les constantes K_2 calculées varient dans le bon sens. Le modèle B.L.A. peut donc interpréter le paramagnétisme des solutions diluées.

SOLUTIONS DE POTASSIUM

Les résultats expérimentaux de Hutchison et Pastor pour les solutions de potassium sont très dispersés. Nous avons refait le calcul de B.L.A. en vue d'estimer la précision avec laquelle on peut obtenir les constantes K_1 et K_2 et de voir si les constantes calculées par Evers ne tombaient pas dans la zone d'erreur.

Les paramètres de l'équation (I.4) ont été calculés par la méthode des moindres carrés, en minimisant le carré des erreurs suivant chacun des axes de coordonnées, car les deux variables sont entachées d'erreur. On obtient ainsi deux droites passant par le point moyen et dont les pentes permettent de calculer le coefficient de régression (ce coefficient est d'autant plus proche de 1 que les deux droites sont voisines et donc que les points sont moins dispersés par rapport à la droite idéale). Pour chaque droite (pente et ordonnée à l'origine) on peut calculer les constantes K_1 et K_2 . On obtient ainsi deux couples de constantes dont on prend la valeur moyenne ; la zone d'erreur obtenue est vraisemblablement majorée. Les valeurs que nous avons recalculées pour les constantes K_1 et K_2 sont nettement différentes de celles que donnait Becker (voir Table I.3)). Pour les trois températures le coefficient de régression est supérieur à 0,85.

Dans notre calcul, nous avons négligé deux points (marqués par une flèche dans les figures (I.1), (I.2) et (I.3) qui s'éloignent trop de la droite idéale). Cette élimination nous paraît justifiée, car l'écart se retrouve pour les trois températures auxquelles les mesures ont été faites ; il s'agit donc vraisemblablement d'une erreur systématique et non d'une erreur de mesure (décomposition de la solution, erreur de dosage). Dans les figures (I.1), (I.2) et (I.3), pour les trois températures, nous avons porté les droites que nous avons obtenues et celles calculées d'après B.L.A.. L'écart est important, surtout à -33°C . Même en tenant compte des points que nous avons éliminés, nous ne retrouvons pas les droites calculées d'après Becker. Nous ne voyons pas d'où peut provenir un tel écart. Dans la figure (I.4), nous avons représenté, en fonction de la concentration totale, la concentration en espèces paramagnétiques calculées à partir des constantes de la Table (I.3) (dans ce calcul nous avons supposé le coefficient d'activité égal à l'unité). Nous constatons que les constantes que nous avons recalculées reproduisent mieux que celles de B.L.A. les résultats expérimentaux (surtout à -33°C).

Solution	T	Auteurs	K_1	K_2
K-NH ₃	-33°C	B.L.A.	0.03	99
"	"	ce travail	$(5.7 \pm 1.2)10^{-3}$	39 ± 3
Na-NH ₃	-34°C	Evers	$(7.23 \pm 0.50)10^{-3}$	27 ± 4
"	-34°C	Ce travail	$(2.95 \pm 0.10)10^{-3}$	13.1 ± 0.6
K-NH ₃	0°C	B.L.A.	0.05	30
"	"	ce travail	$(19 \pm 4)10^{-3}$	18.0 ± 1.5
"	25°C	B.L.A.	0.02	10
"	"	ce travail	$(6.0 \pm 1.5)10^{-3}$	7.6 ± 0.4

Table (I.3)

Constantes d'équilibres des solutions M-NH₃ à diverses températures.

Si l'on compare les constantes que nous proposons pour les solutions de potassium à -33°C à celles que donne Evers pour les solutions de sodium à -34°C, nous constatons que l'ordre de grandeur est le même. (Table I.3). Une partie de la contradiction reprochée au modèle B.L.A. est donc levée.

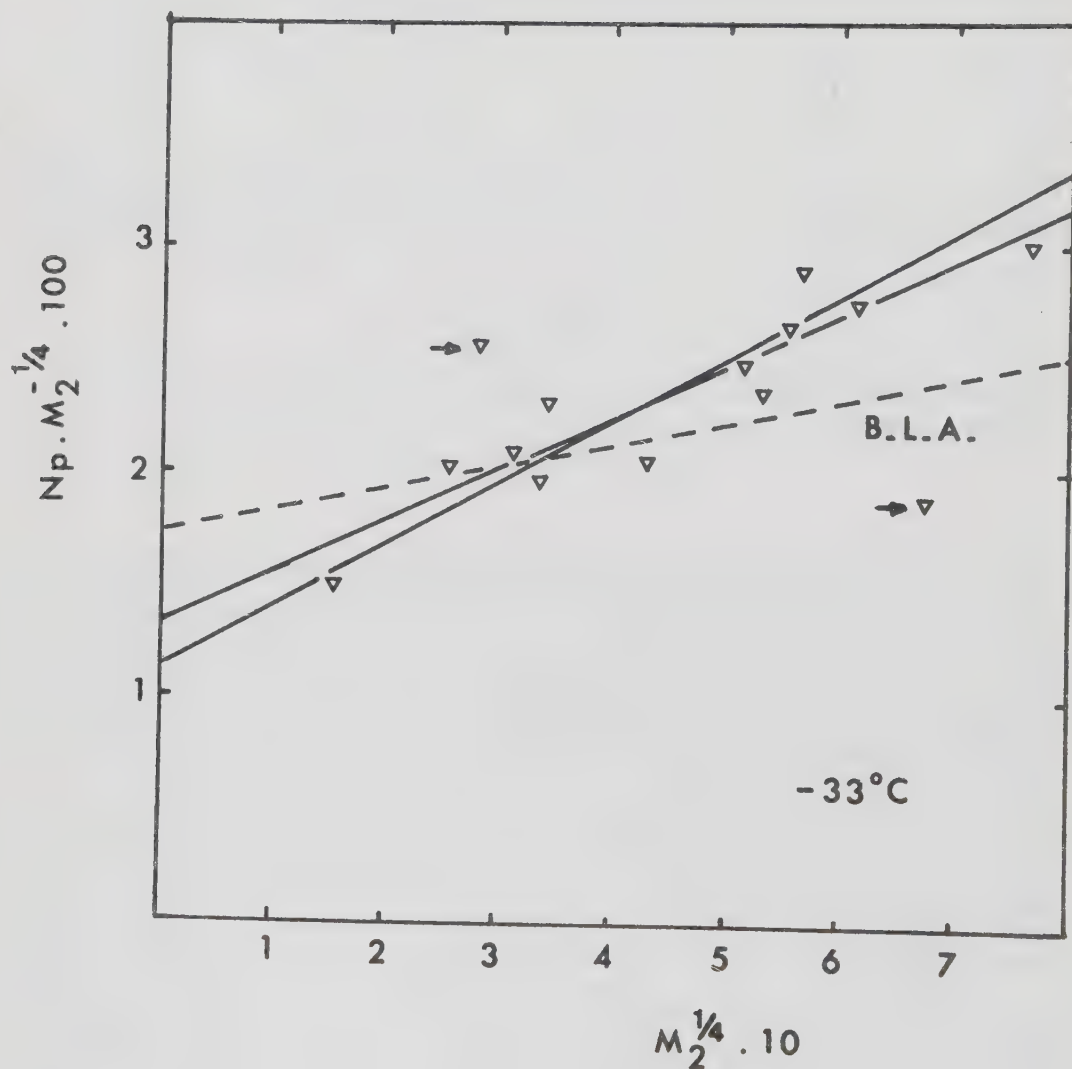


Fig.(I 1). Résolution graphique de l'équation (I 4) pour les solutions K-NH₃ à -33°C.

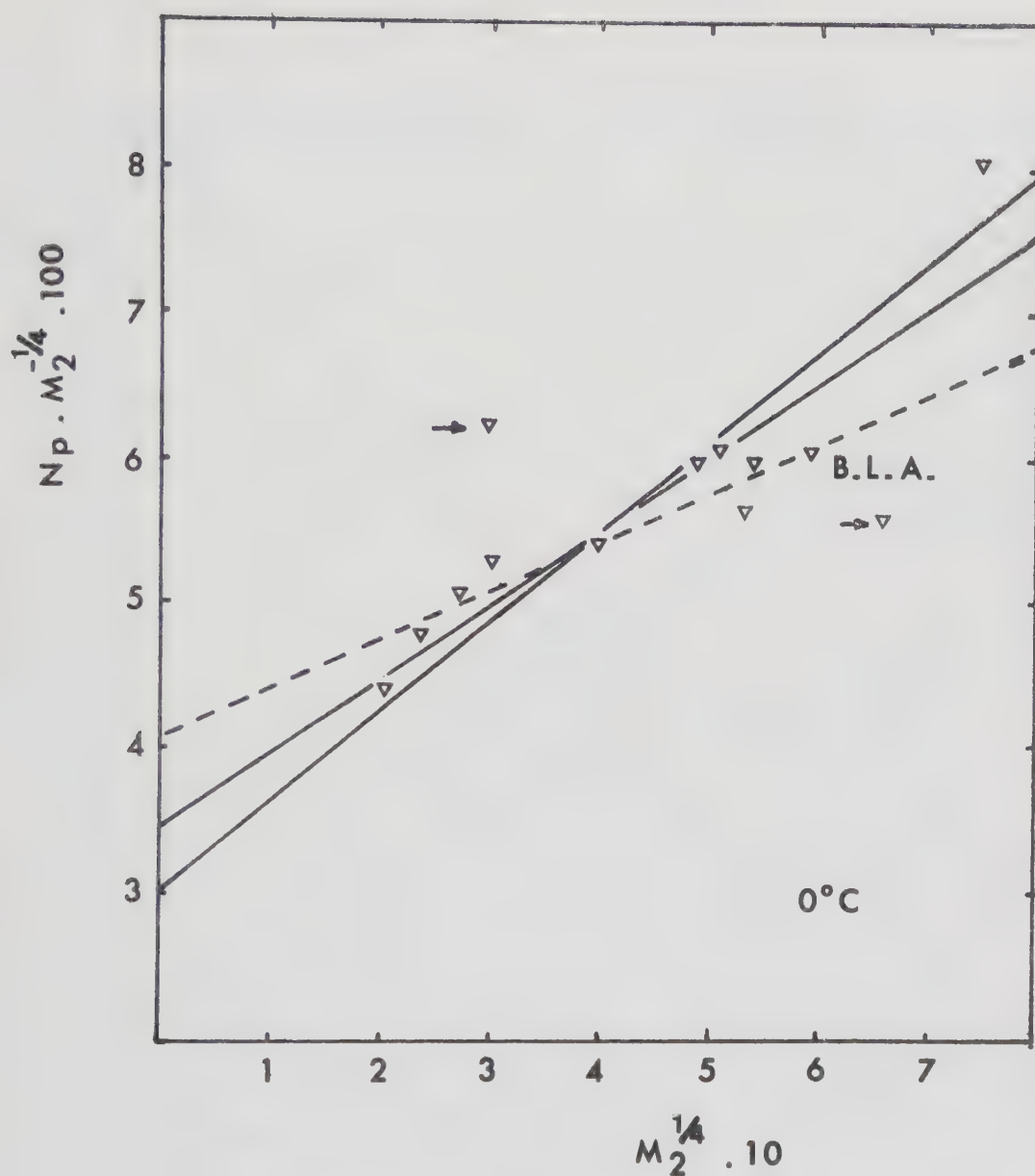


Fig.(I 2). Résolution graphique de l'équation (I 4) pour les solutions $K-NH_3$ à $0^\circ C$.

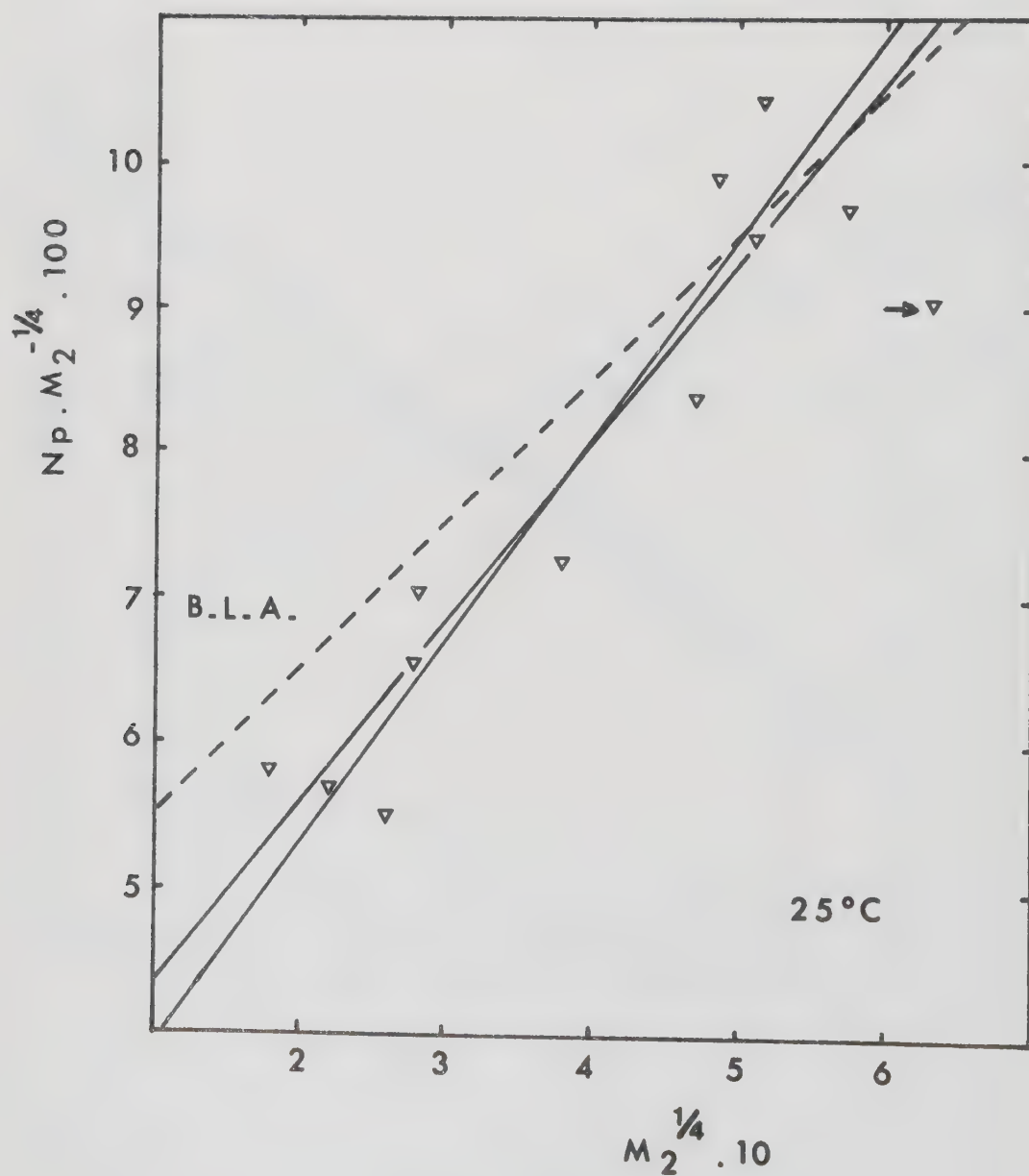


Fig.(I 3). Résolution graphique de l'équation (I 4) pour les solutions K-NH₃ à 25°C.

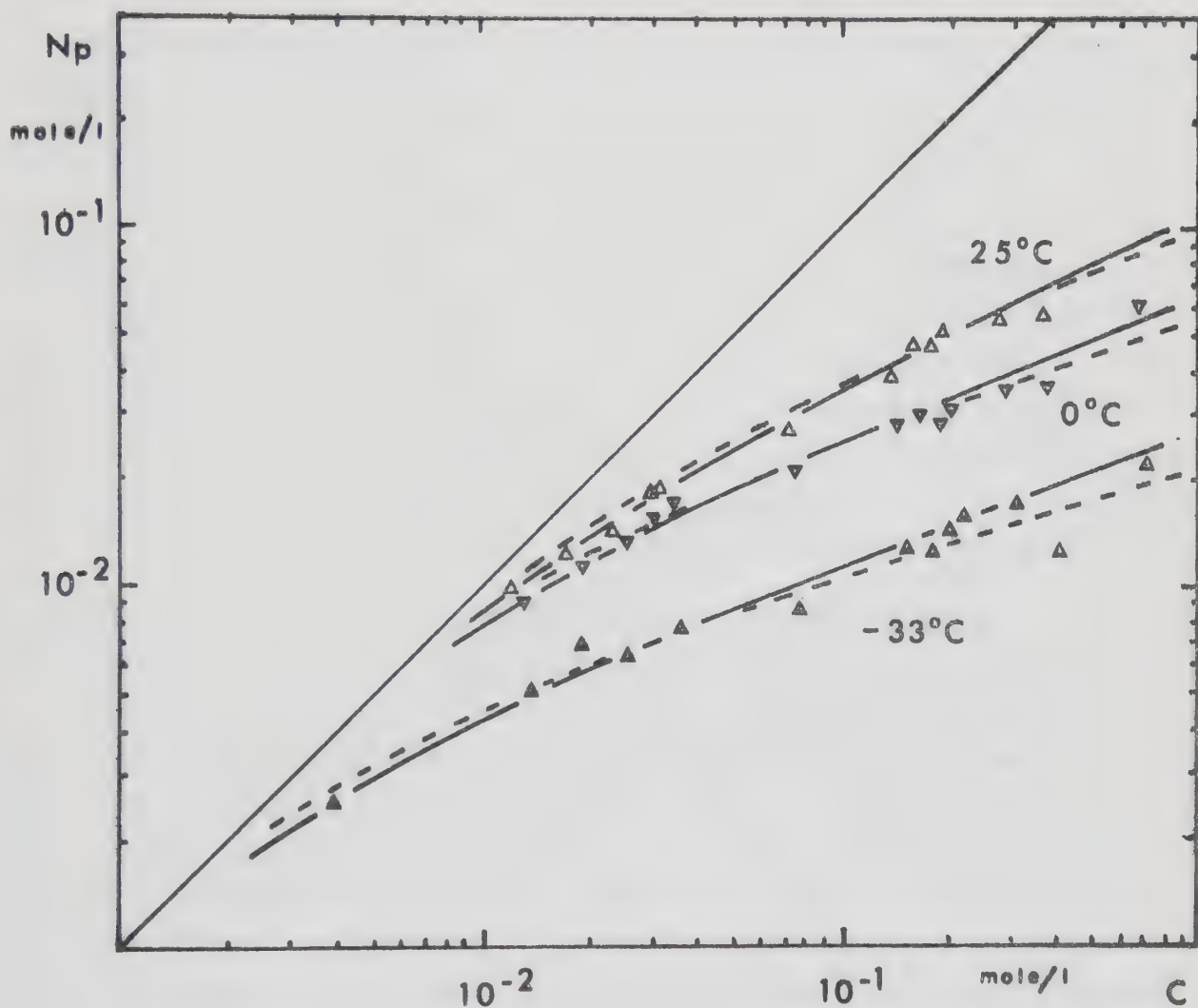


Fig.(I 4). Concentration en espèces paramagnétiques dans les solutions K-NH₃. Comparaison de l'expérience et des valeurs calculées à l'aide des constantes B.L.A. (trait discontinu) et des constantes que nous calculons (trait continu).

SOLUTIONS DE SODIUM

Comme nous l'avons signalé précédemment, les mesures de Hutchison et Pastor indiqueraient que les solutions de sodium et de potassium à -33°C ont la même susceptibilité magnétique. Cette comparaison n'est faite que sur quelques points expérimentaux relativement dispersés (figure I.5). Pour compléter ces mesures, nous avons mesuré comme Hutchison et Pastor la susceptibilité des solutions Na-NH_3 par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Cette méthode permet de ne mesurer que la composante paramagnétique de la susceptibilité ; elle présente donc un avantage certain sur les méthodes statiques qui ne donnent que la résultante du dia et du paramagnétisme (pour obtenir la susceptibilité paramagnétique, et donc la contribution des spins libres, il faut soustraire le diamagnétisme que l'on ne peut atteindre qu'en faisant des hypothèses sur la nature des espèces diamagnétiques et leurs concentrations). La description du matériel utilisé et de la méthode d'étalonnage employée est faite dans le chapitre IV.

Les résultats de nos expériences sont regroupés dans les Tables (I.4), (I.5) et (I.6) et reportés sur les figures (I.6), (I.7) et (I.8). Comme le montre la dispersion des points, la précision des mesures n'est pas excellente. Elle est influencée par de nombreux facteurs : instabilité des appareils de mesure, le faible rapport signal sur bruit surtout pour les solutions les plus diluées, la décomposition des solutions n'est peut-être pas négligeable aux températures élevées, l'intégration numérique augmente encore l'imprécision.

Sur les graphiques, nous avons également porté les résultats de Hutchison et Pastor. Les deux séries de mesures n'ont pas de zone commune de concentration. A 25°C et à 0°C , il existe une certaine continuité entre les deux séries ; par contre à -33°C , les deux séries sont incompatibles. Nos mesures indiquent qu'à 25°C et 0°C il y a très peu d'association en espèces diamagnétiques pour des concentrations inférieures à 10^{-2}M . ; à -33°C , l'association commence à être sensible à partir de 7.10^{-3}M . D'après la

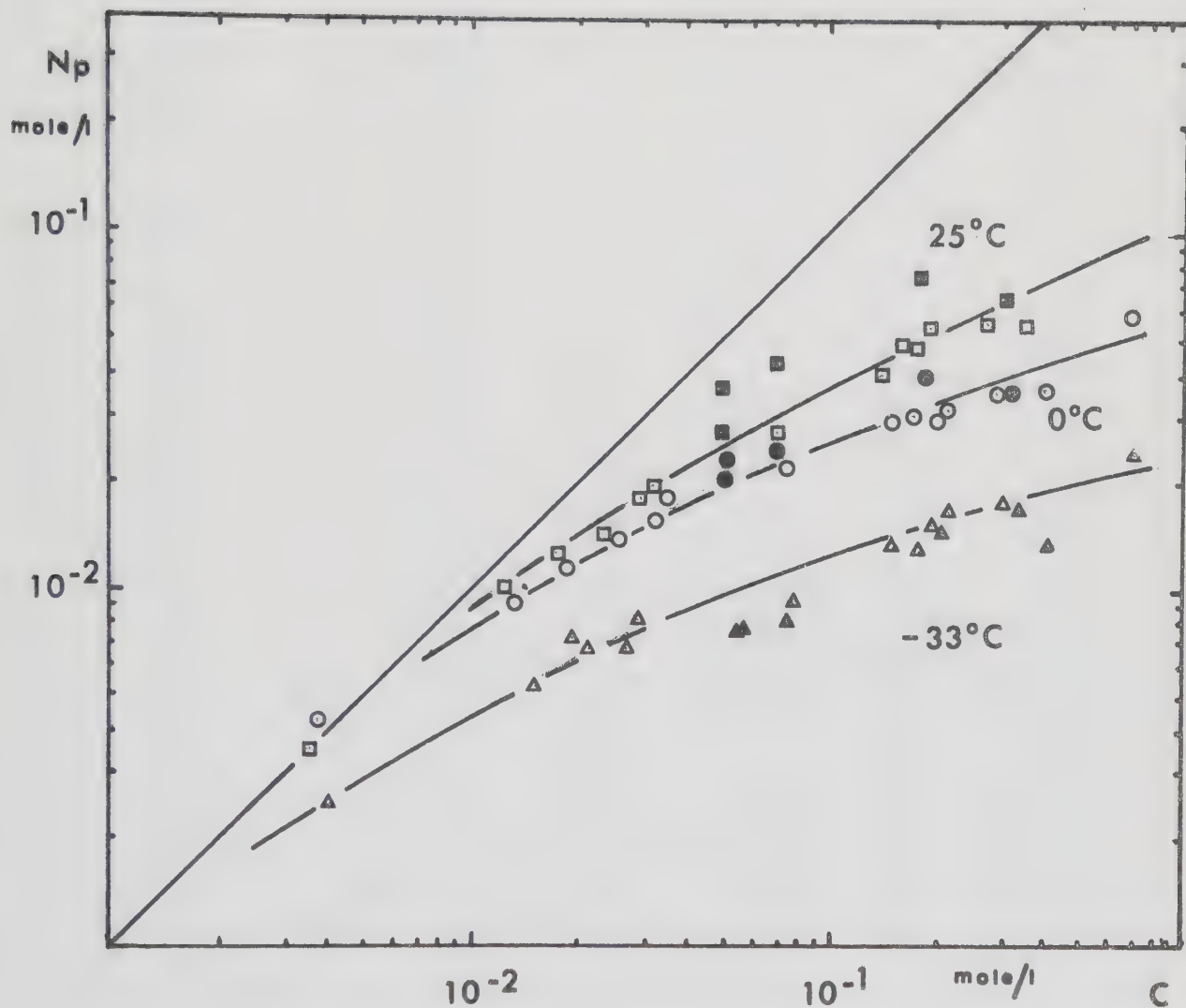


Fig.(I 5). Concentration en espèces paramagnétiques dans les solutions K-NH_3 et Na-NH_3 (données de Hutchison et Pastor).

N° échantillon	T °C	C mole/l.	Signal intégré	Np mole/l.	χ_p uem.egs
5	22	4,84 10^{-4}	14,8	3,20 10^{-4}	0,405
14	21	5,67 10^{-4}	25,6	5,53 10^{-4}	0,699
12	21	6,53 10^{-4}	19,6	4,24 10^{-4}	0,536
2	23	9,39 10^{-4}	26,1	5,65 10^{-4}	0,714
3	23	1,02 10^{-3}	47,2	1,02 10^{-3}	1,29
10	21	1,10 10^{-3}	37,9	8,20 10^{-4}	1,04
11	21	1,25 "	47,9	1,04 10^{-3}	1,31
7	22	1,66 "	80,1	1,73 "	2,19
8	21	1,78 "	73,5	1,78 "	2,25
1	23	2,34 "	102,7	2,22 "	2,81
19	21	2,64 "	89,4	1,93 "	2,44
23	20	2,76 "	110,6	2,40 "	3,03
13	21	2,79 "	139,0	3,00 "	3,79
9	21	3,02 "	102,6	2,22 "	2,81
15	21	3,19 "	146,8	3,18 "	4,02
16	21	3,29 "	146,4	3,18 "	4,02
4	23	3,59 "	175,9	3,80 "	4,80
26	20	4,52 "	195,9	4,24 "	5,36
24	20	5,70 "	222,3	4,70 "	5,94
22	20	7,28 "	409,1	8,83 "	11,2
20	20	7,47 "	380,3	8,04 "	10,1
18	21	8,89 "	507,3	1,10 10^{-2}	13,9
25	20	1,03 10^{-2}	510,7	1,10 "	13,9
21	20	1,28 "	456,0	9,85 10^{-3}	12,5
17	21	1,62 "	732,3	1,59 10^{-2}	20,1

Table (I.4)

Susceptibilité paramagnétique des solutions Na-NH₃
(température ambiante).

N° échantillon	T °C	C mole/l	Signal intégré	N _p mole/l	X _p u.e.m. g/g
14	0	5,95 10 ⁻⁴	16,3	4,31 10 ⁻⁴	0,594
12	0	6,64 "	14,6	3,72 "	0,513
2	0	9,90 "	22,2	5,94 "	0,819
10	0	1,16 10 ⁻³	39,0	1,04 10 ⁻³	1,43
11	0	1,31 "	42,9	1,14 "	1,57
7	0,5	1,75 "	64,4	1,72 "	2,37
8	0	1,87 "	92,0	2,46 "	3,39
1	0	2,46 "	96,2	2,57 "	3,54
19	1	2,77 "	69,0	1,84 "	2,54
23	0	2,89 "	132,5	3,54 "	4,88
13	0	2,92 "	134,8	3,87 "	5,34
9	0	3,17 "	121,4	3,24 "	4,48
15	0,5	3,34 "	133,5	3,56 "	4,91
16	-1	3,46 "	100,5	2,68 "	3,70
4	0,5	3,76 "	161,0	4,31 "	5,94
24	0	5,96 "	291,0	7,79 "	10,7
20	0	7,85 "	487,5	1,05 10 ⁻²	14,5
18	0	9,32 "	330,5	8,84 10 ⁻³	12,2
17	0	1,70 10 ⁻²	501,0	1,34 10 ⁻²	18,5

Table (I.5)

Susceptibilité paramagnétique des solutions Na-NH₃(0°C)

N°	T °C	C mole/l	Signal intégré	N _p mole/l.	X _p uem-egs
5	-33	5,43 10 ⁻⁴	11,6	4,42 10 ⁻⁴	0,693
14	-33	6,35 "	16,4	6,25 "	0,980
2	-33	1,06 10 ⁻³	14,9	5,66 "	0,888
3	-33	1,15 "	25,9	9,99 "	1,57
10	-34	1,23 "	30,5	1,16 10 ⁻³	1,82
11	-33	1,40 "	40,1	1,53 "	2,40
7	-33	1,87 "	40,9	1,56 "	2,45
8	-34	2,00 "	57,5	2,19 "	3,44
1	-33	2,63 "	66,6	2,53 "	3,97
19	-33	2,96 "	57,3	2,18 "	3,42
23	-33	3,09 "	113,3	3,92 "	6,15
13	-33,5	3,12 "	96,0	3,64 "	5,71
9	-33	3,38 "	91,6	3,48 "	5,46
15	-32,5	3,57 "	116,1	4,39 "	6,89
4	-33	4,04 "	104,4	5,00 "	7,84
26	-30	5,01 "	125,8	4,80 "	7,53
22	-32	8,16 "	185,0	7,03 "	11,0
20	-32,5	8,37 "	242	9,20 "	14,4
18	-32	9,93 "	245	9,30 "	14,6
25	-34,5	1,16 10 ⁻²	225	8,50 "	13,3
21	-34	1,44 "	256	9,72 "	15,3
17	-33,5	1,82 "	321	1,22 10 ⁻²	19,1

Table/ (I.6)

Susceptibilité paramagnétique des solutions Na-NH₃ (-33°C)

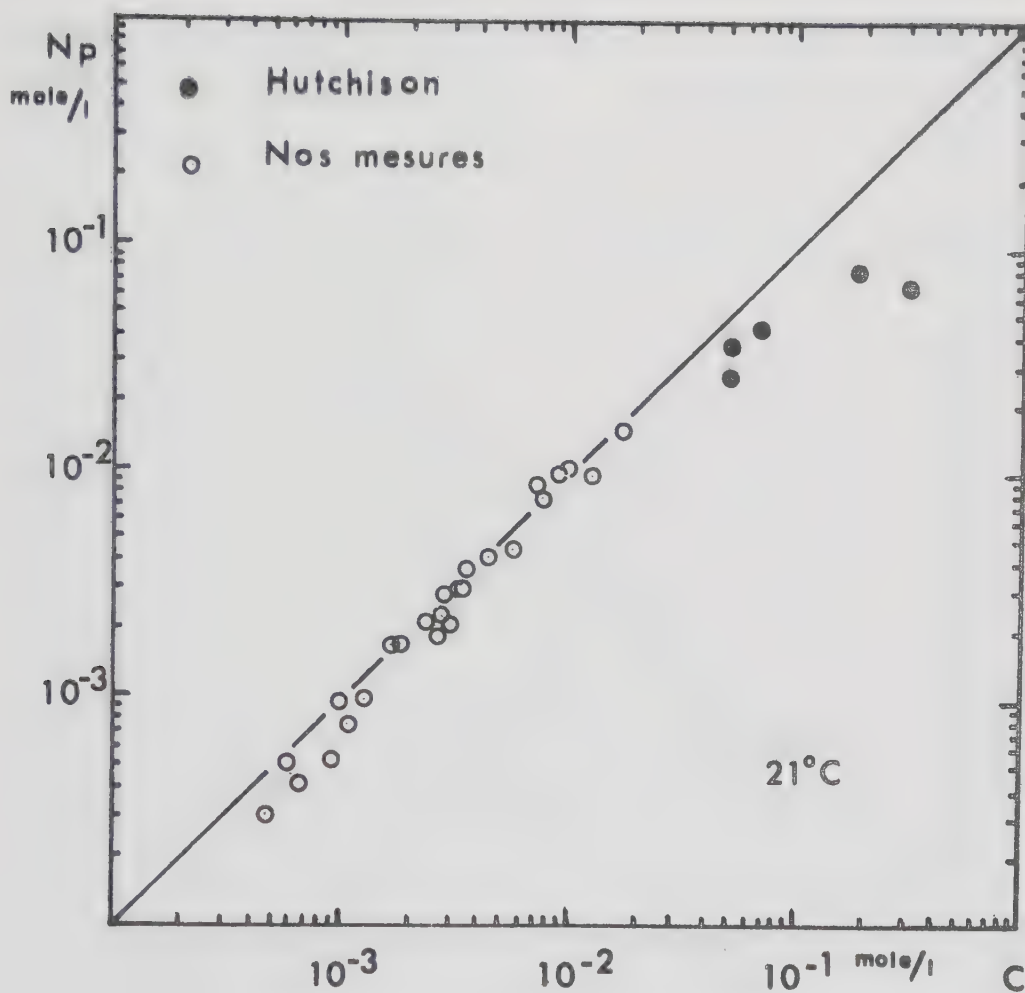


Fig.(I 6). Concentration en espèces paramagnétiques dans les solutions Na-NH₃ (température ambiante).

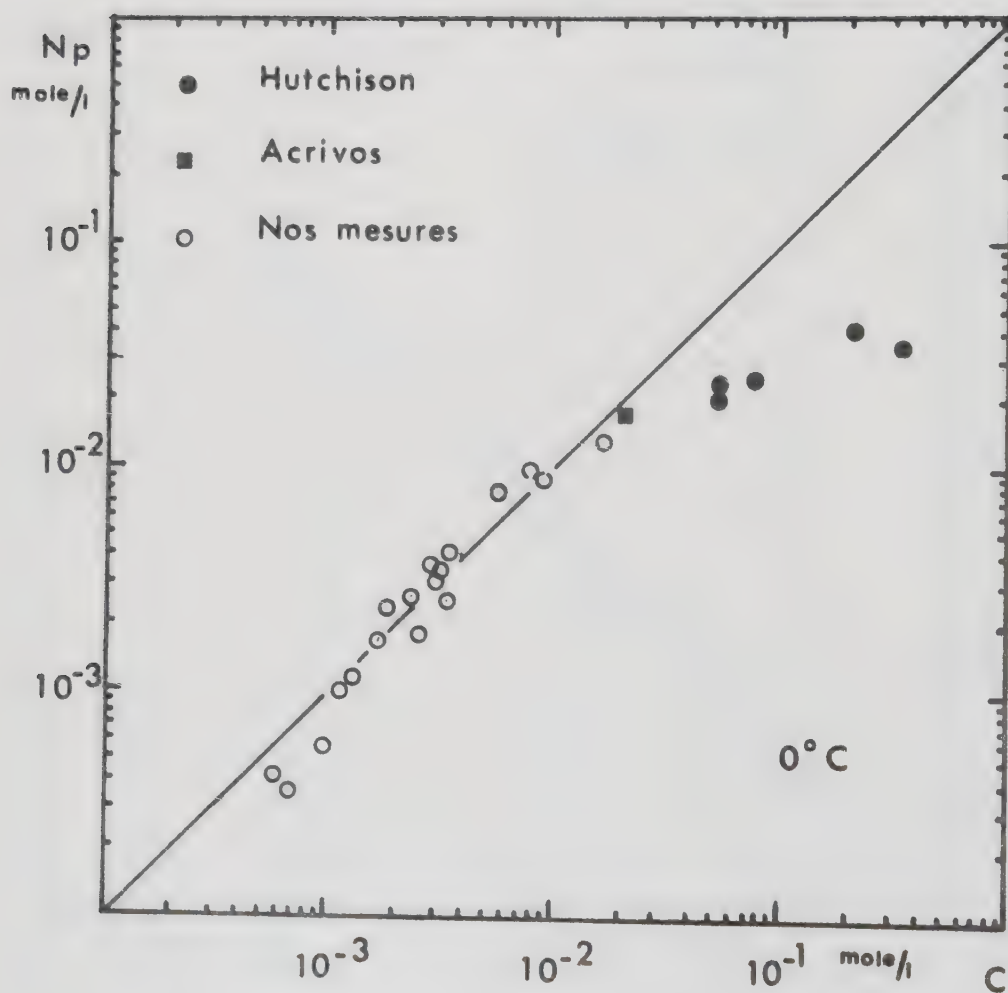


Fig.(I 7). Concentration en espèces paramagnétiques dans les solutions Na-NH₃ (0°C).

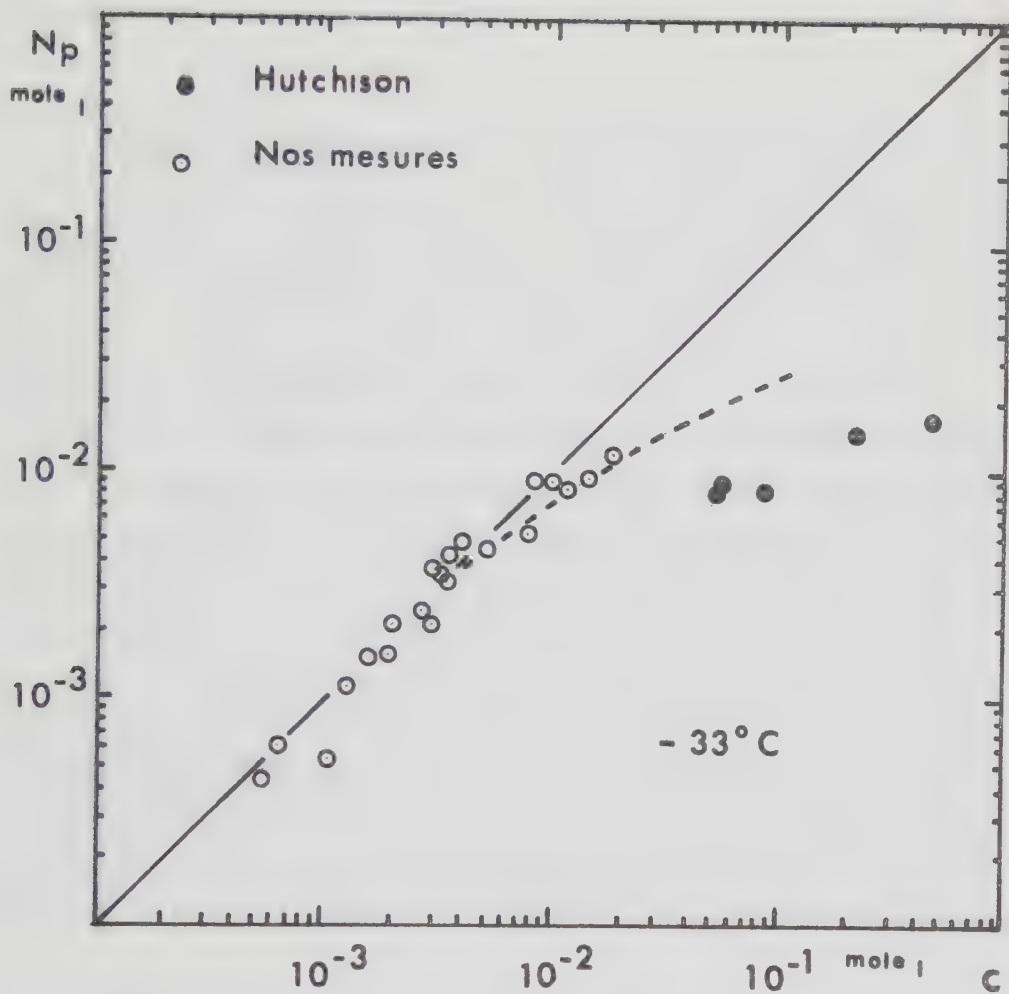


Fig.(I 8). Concentration en espèces paramagnétiques dans les solutions Na-NH₃ (-33°C).

figure (I.5), si les solutions de sodium avaient la même susceptibilité magnétique que les solutions de potassium, la formation de l'espèce M_2 devrait être sensible dès 10^{-3} M.. Nos mesures sont donc en opposition avec celles de Hutchison et Pastor.

Nos mesures indiquent que les solutions de sodium sont plus paramagnétiques, donc moins associées, que les solutions de potassium. Acrivos (14), lors d'une intervention dans une discussion au cours du colloque Weill I, signalait que les susceptibilités des solutions de sodium étaient vraisemblablement plus élevées que celles données par Hutchison, et attribuait au rapport $N_p/6$ la valeur 0,9 pour une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M. à 0°C ; cette valeur correspond très bien avec nos propres résultats (figure (I.7)).

Puisque la concentration en espèces paramagnétiques est sensiblement égale à la concentration totale jusque vers 10^{-2} M., il n'est pas possible, d'après nos mesures, de calculer les constantes K_1 et K_2 par la méthode de B.L.A.. Nous pouvons simplement dire que pour les solutions de sodium, la constante K_2 est inférieure à celle des solutions de potassium. Nous verrons plus loin que les constantes calculées varient dans le bon sens si les solutions de sodium sont plus paramagnétiques que les solutions de potassium. De plus, les constantes que nous avons calculées pour les solutions Na-NH_3 à -34°C à partir de la conductibilité (voir plus loin) conduisent à des concentrations en espèces paramagnétiques qui correspondent très bien avec nos mesures (Fig.(I.8)).

III. CONDUCTIBILITE DES SOLUTIONS Na-NH_3 .

CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

L'expérience montre que, pour les solutions de sodium et de césium dans l'ammoniac, le produit de Walden, produit de la conductibilité équivalente limite par la viscosité du solvant, est indépendant de la température (15,16). Ce produit est également

constant pour les solutions de Na et Cs dans la méthylamine (17), solvant très proche de l'ammoniac. La constance du produit de Walden indique que le mécanisme de conduction est fonction de la viscosité du solvant (transport de particules chargées dans un milieu visqueux) et que les solutions métal-ammoniac diluées se comportent comme des solutions d'électrolytes. On peut donc appliquer aux solutions métal-ammoniac les lois des solutions électrolytiques diluées.

L'établissement de lois théoriques pour les solutions ioniques peut être basé sur la résolution de l'équation de Debye-Huckel, reliant le potentiel créé par un ion, considéré comme central, et la distribution des autres ions autour de cet ion. Cette équation différentielle, non linéaire, ne peut être résolue que pour les solutions diluées grâce à une approximation. Les équations théoriques découlant de la résolution de cette équation ont donc une limite de validité, limite qui dépend principalement de la constante diélectrique du solvant. Pour l'ammoniac liquide ($D=22$) les concentrations limites sont nettement inférieures à celles de l'eau ($D=78$).

Avant d'exploiter les mesures expérimentales de la conductibilité des solutions Na-NH_3 , nous justifierons la validité de la loi de conductibilité que nous avons utilisée. Les constantes d'équilibre que nous calculons sont en accord avec nos mesures de magnétisme et confirment le modèle B.L.A.

LOI DE CONDUCTIBILITE

La conductibilité équivalente des solutions d'électrolytes forts suit la loi générale suivante :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} + E' c \ln c + J c + J_{3/2} c^{3/2} \quad (I.6)$$

Les coefficients S, E', J et $J_{3/2}$ ont leur signification habituelle et sont définis dans l'Annexe I.

Cette loi découle d'une résolution précise de l'équation de Fuoss-Onsager. Pour les solutions aqueuses diluées ($c < 0,01$ N) le terme en $c^{3/2}$ peut être négligé. Fuoss (18) et Justice (19) ont montré récemment que ce terme devient important pour des concentrations plus élevées ($0,01 \text{ N} < c < 0,043 \text{ N}$).

Dans les solvants de faible constante diélectrique, l'attraction coulombienne entre deux ions de charge opposée devient supérieure à l'énergie thermique, kT , pour de faibles distances. Des ions se trouvent associés en paires d'ions qui ne participent pas à la conduction. Il faut remplacer dans l'équation (I.6) la concentration totale, c , par la concentration des ions libres, $c \gamma$, γ étant la fraction d'ions libres. La conductibilité des solutions de sels dans les solvants de basse constante diélectrique s'obtient en combinant l'équation (I.6) et la loi d'action de masse :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - S(c \gamma)^{1/2} + E' c \gamma \ln(c \gamma) + J c \gamma + J_{3/2} (c \gamma)^{3/2}) \quad a$$

$$K_A = \frac{1 - \gamma}{c \gamma^2 f_{\pm}^2} \quad b \quad (I.7)$$

$$\ln f_{\pm} = - \frac{K q}{1 + K R} \quad c$$

(où K_A est la constante d'association des ions en paires d'ions et $f_{\pm}$ le coefficient d'activité ionique moyen).

Les coefficients S et E' de l'équation (I.7a) sont fonction des propriétés du solvant (constante diélectrique et viscosité), de la température et de la conductibilité équivalente limite

Λ_0 ; les coefficients J et $J_{3/2}$ sont également fonction d'une distance caractéristique de la solution étudiée. Une distance caractéristique, aR , apparaît également dans la loi du coefficient d'activité (I.7c) ; suivant que R est pris égal à zéro, a (distance minimum d'approche des ions) ou q (distance caractéristique de

Bjerrum) on retrouve la loi limite de Debye-Hückel, la loi étendue de Debye-Hückel ou la loi de Bjerrum.

Justice (19,20) a exploité de nombreuses mesures de conductibilité d'halogénures alcalins dans des mélanges eau-dioxanne et eau-tétrahydrofurane, permettant de couvrir une grande gamme de constantes diélectriques. Ces études ont confirmé que l'association des ions est du type proposé par Bjerrum : le paramètre qui gouverne l'association est la distance de Bjerrum, q , distance qui n'est fonction que de la constante diélectrique du milieu. La distance minimum d'approche, a , distance centre à centre des deux ions en contact, se déduit de la constante d'équilibre de Bjerrum. Dans l'Annexe I, nous abordons ces études de façon plus détaillée.

CONDUCTIBILITE DES SOLUTIONS Na-NH₃.

Les études de Justice(19-21) nous ont incités à exploiter selon sa méthode les mesures de conductibilité des solutions de sodium, qui, jusqu'à présent, n'avaient été exploitées que par la méthode de Shedlovsky (8,15). Cette méthode d'analyse, valable pour les solutions très diluées et fortement associées, utilise les trois relations suivantes :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - S(c\gamma)^{1/2}) \quad a$$

$$K_A = \frac{1 - \gamma}{c \gamma^2 f_{\pm}^2} \quad b \quad (I.8)$$

$$\ln f_{\pm} = - \frac{Kq}{1 + K R} \quad c$$

L'équation (I.8a) est la forme simplifiée de l'équation (I 7a) lorsque les termes de puissance supérieure à $(c\gamma)^{1/2}$ sont négligeables. Les solutions métal-ammoniac sont relativement peu associées ; la relation (I.8a) ne peut être utilisée que pour des

concentrations inférieures à 10^{-3} M. De plus, l'extrapolation de Shedlovsky dépend fortement de la distance R_f utilisée dans l'expression du coefficient d'activité.

Dans le modèle proposé par B.L.A. pour les solutions $M-NH_3$, la concentration des ions libres (ions M^+ et électrons solvatés) est fonction de deux constantes, K_1 et K_2 . Il serait préférable de remplacer K_1 , constante de dissociation, par son inverse si on assimile l'espèce neutre, M , à une paire d'ions ; cependant, nous utiliserons la constante K_1 qui est généralement employée pour les solutions $M-NH_3$. Plutôt que de déterminer simultanément, par la méthode des moindres carrés, les cinq paramètres dont dépend la conductibilité (Λ_0 , K_1 , K_2 , J et $J_{3/2}$), nous avons donné à J et $J_{3/2}$ leur valeur théorique (Annexe I) et déterminé quelles valeurs de Λ_0 , K_1 et K_2 redonnaient la conductibilité avec un écart-type minimum. Nous avons choisi cette démarche surtout parce que Λ n'est pas une fonction explicite de K_1 et de K_2 . De plus, l'expression théorique de J est bien établie. Seul le coefficient n'est peut-être pas connu de façon précise (19) ; cependant le terme en $(c\gamma)^{3/2}$ de l'expression (I.7a) ne devient important que pour les solutions les plus concentrées. Nous verrons plus loin qu'une erreur de 20% sur le coefficient $J_{3/2}$ entraîne, pour la solution la plus concentrée, une erreur égale à l'écart-type.

Pour calculer la conductibilité à l'aide de la relation (I.7a) il faut déterminer, pour chaque concentration totale, la concentration des ions M^+ , $c\gamma$: ceci revient à résoudre l'équation suivante :

$$f(c\gamma) = c - c\gamma - \frac{1}{K_1} (c\gamma)^2 f_{\pm}^2 - 2 \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 (c\gamma)^4 f_{\pm}^4 = 0 \quad (I.9)$$

Cette résolution se fait par la méthode itérative de Newton-Rapson ; on choisit une première valeur de $c\gamma$ ($c \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ est une bonne approximation) et on calcule le coefficient d'activité $f_{\pm}$ par la loi de Bjerrum. Une nouvelle valeur de $c\gamma$, plus proche de la solution de

l'équation (I.9), est donnée par la relation :

$$(c \gamma)_{n+1} = (c \gamma)_n - \frac{f(c \gamma)_n}{f'(c \gamma)_n}$$

où $f'(c \gamma)$ est la dérivée de la fonction $f(c \gamma)$. Le calcul est arrêté lorsque deux valeurs successives sont égales à 10^{-5} près. On peut alors calculer la valeur de Λ pour chaque concentration, et ceci pour différentes valeurs de Λ_0 . L'écart-type de la série de mesure est :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_N (\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{exp}})^2}{N}}$$

où N est le nombre de points expérimentaux.

A $-33,9^\circ\text{C}$, en utilisant les valeurs généralement admises pour la constante diélectrique ($D = 21,8$) et le coefficient de viscosité ($\eta = 2,558 \cdot 10^{-3}$ poise) de l'ammoniac liquide, les différents coefficients de l'équation (I.7a) sont :

$$\Lambda^\circ = 1137 \quad S = 2922,2 \quad E' = 22940 \quad J = 222463 \quad J_{3/2} = -380718$$

$$\Lambda^\circ = 1135 \quad S = 2917,8 \quad E' = 22898 \quad J = 222074 \quad J_{3/2} = -380290$$

Pour déterminer les constantes d'équilibre des solutions Na-NH_3 , nous avons utilisé les données récentes de Dewald (16). Ces données sont plus précises et plus exactes que celles de Kraus(4), surtout dans la région très diluée. De la série de mesures, nous n'avons retenu que les concentrations inférieures à $6 \cdot 10^{-3}$ M. A cette concentration maximum, la concentration des

ions M^+ est égale à $3,3 \cdot 10^{-3}$ M, en tenant compte d'une fraction d'ions libres voisine de 0,55 (Table (I.8)). Justice (19) a montré que pour les solutions aqueuses, entièrement dissociées, la limite de validité de l'équation (I.6) est 0,04 N. Dans l'ammoniac liquide, cette limite est abaissée d'un ordre de grandeur environ ; l'équation (I.7a) cesse d'être exacte pour des concentrations totales supérieures à $6 \cdot 10^{-3}$ M (dans le cas précis des solutions $Na-NH_3$ à $-34^\circ C$).

Nous donnons dans la Table (I.7) les résultats des deux séries de calculs qui ont donné un écart-type minimum. La Table (I.8) présente les différents termes de l'équation (I.7a). On remarque que le terme en $(c \gamma)^{3/2}$, négligeable aux très basses concentrations, devient rapidement important. Dès la concentration 10^{-3} M, il représente 1% de Λ_0 ; pour les solutions les plus concentrées, il est voisin de 0,1 $Jc \gamma$. Nous avons signalé plus haut que l'expression théorique de $J_{3/2}$ n'était vraisemblablement pas connue exactement. En tenant compte de la fraction d'ions libres, une erreur de 20% sur $J_{3/2}$ correspond à une différence de 7 unités pour la conductibilité de la solution la plus concentrée ; cette erreur est égale à l'écart-type de la série de mesures.

En utilisant le système d'équations (I.7), en prenant $R_J = R_f = q$ pour calculer les différents coefficients, avec $\Lambda_0 = 1136 \pm 1$, $K_1 = (2,95 \pm 0,10) 10^{-3}$ et $K_2 = 13,1 \pm 0,6$, on peut recalculer, avec une bonne précision, la conductibilité équivalente des solutions de sodium dans l'ammoniac, à $-33,9^\circ C$. (Figure (I.9)).

DISCUSSION

Pour les solutions de KI dans l'ammoniac à $-34^\circ C$, Justice a calculé $K_A = 253$ ($1/K_A = 4 \cdot 10^{-3}$) (21). La valeur trouvée pour la constante K_1 ($3 \cdot 10^{-3}$) dans les solutions $Na-NH_3$ est donc du même ordre de grandeur que dans les solutions de sels et correspond aux estimations que l'on peut faire par l'équation de Bjerrum (Annexe I, équation (A1)).

$c \cdot 10^3$	Λ_{exp}	$\Lambda_{\text{cal (a)}}$	$\epsilon_{(c)}$	$\Lambda_{\text{cal (b)}}$	ϵ
0.0793	1080	1086	+6	1087	+7
0.1398	1065	1065	0	1065	0
0.1585	1063	1059	-4	1060	-3
0.2252	1045	1041	-4	1041	-4
0.3245	1018	1019	+1	1018	0
0.4050	1019	1003	-16	1002	-17
0.6080	9972	970	-2	969	-3
0.7140	963	956	-7	955	-8
0.7874	958	947	-11	945	-13
0.9484	930	928	-1	927	-3
1.188	904	905	+1	903	-1
1.300	901	895	-6	893	-8
1.502	865	878	+13	876	+11
1.718	849	861	+12	860	+11
1.950	837	845	+8	843	+7
2.416	806	815	+9	815	+9
2.944	790	785	-5	786	-4
3.564	753	754	+1	756	+3
5.361	685	679	-6	685	0
5.861	668	662	-6	668	0
		$\sigma = 7.3$	$\sigma = 7.3$		

$$a. K_1 = 0.0029 \quad K_2 = 12.5 \quad \Lambda_0 = 1135$$

$$b. K_1 = 0.003 \quad K_2 = 13.75 \quad \Lambda_0 = 1137$$

$$c. \epsilon = \Lambda_{\text{cal}} - \Lambda_{\text{exp}}$$

TABLE I.7

Conductibilité équivalente des solutions Na-NH_3 à -33.9°C .
 Comparaison des valeurs expérimentales et calculées.

$C \times 10^3$	γ	$S(c \gamma)^{1/2}$	$E' c \gamma \ln(c \gamma)$	$J(e \gamma)$	$J_{3/2}(e \gamma)^{3/2}$
0.0793	0.9788	25,7	-16.8	17.2	-0.3
0.1398	0.9654	33.9	-27.5	30.0	-0.6
0.1585	0.9616	36.0	-30.6	33.8	-0.7
0.3245	0.9316	50.7	-56.1	67.1	-2.0
0.4050	0.9190	56,3	-67.3	82.7	-2.7
0.6080	0.8909	67.9	-93.3	120.3	-4.8
0.7140	0.8777	73.0	-105.8	139.2	-6.0
0.7874	0.8691	76.3	-114.2	152.0	-6.8
0.9484	0.8512	82.9	-131.7	179.3	-8.7
1.188	0.8270	91.5	-155.8	218.2	-11.7
1.300	0.8164	95.1	-166.4	235.7	-13.1
1.502	0.7983	109.100	-184.7	266.3	-15.8
1.950	0.7617	112.5	-221.5	329.9	-21.8
2.416	0.7279	122.4	-255.4	390.5	-28.0
2.944	0.6936	131.8	-289.6	453.4	-35.1
3.564	0.6576	141.3	-325.0	520.5	-43.2
5.361	0.5738	161.8	-407.4	683.2	-64.8
5.861	0.5547	166.4	-426.4	721.9	-70.5

Table (I.8)

Solutions Na-NH₃ à -33.9°C. Différents termes de l'équation de conductibilité calculés pour $\Lambda_0 = 1135$, $K_1 = 0,003$ et $K_2 = 13.75$

En utilisant la méthode de Shedlovsky et les anciennes données de Kraus (4) jusqu'à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ M, Evers et Frank (8) ont calculé pour $-33,7^{\circ}\text{C}$: $K_1 = 7,23 \cdot 10^{-3}$ et $K_2 = 27$. Dewald (15,16) utilisant la même méthode pour les solutions diluées ($c < 10^{-3}$ M) de sodium et de césium à $-33,9^{\circ}\text{C}$, a trouvé respectivement $K_1 = 3,41 \cdot 10^{-3}$ et $K_1 = 4,87 \cdot 10^{-3}$. Les constantes K_1 sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons déterminées ; en effet, l'utilisation de la loi de conductibilité plus complète et de la loi de Bjerrum pour l'activité ne devait pas entraîner des variations d'un ordre de grandeur. La méthode de Shedlovsky repose sur une loi de conductibilité simplifiée, les termes de puissance supérieure à $(c \gamma)^{1/2}$ sont négligés ; ceci est justifié pour les solutions très diluées ($8 \cdot 10^{-5}$ M) mais ne l'est déjà plus pour des solutions $3 \cdot 10^{-4}$ M (Table (I.8)). La méthode de Shedlovsky, valable pour les solutions fortement associées ou très diluées, ne peut pas être appliquée aux solutions métal-ammoniac (ou aux solutions de sels dans l'ammoniac) relativement diluées.

La Table (I.9) compare les constantes trouvées pour les solutions de sodium à celles que nous avons recalculées pour les solutions de potassium à partir des données de magnétisme.

(T $\#$ -34°C)

	K_1	K_2
Na-NH ₃	$(2,95 \pm 0,10) 10^{-3}$	$13,1 \pm 0,6$
K-NH ₃	$(5,7 \pm 1,2) 10^{-3}$	39 ± 2

Table (I.9)

Constantes d'équilibre des solutions de sodium et de potassium vers -34°C .

Les valeurs de K_1 sont comparables pour les deux solutions. Il faut cependant noter que, dans le calcul des constantes des solu-

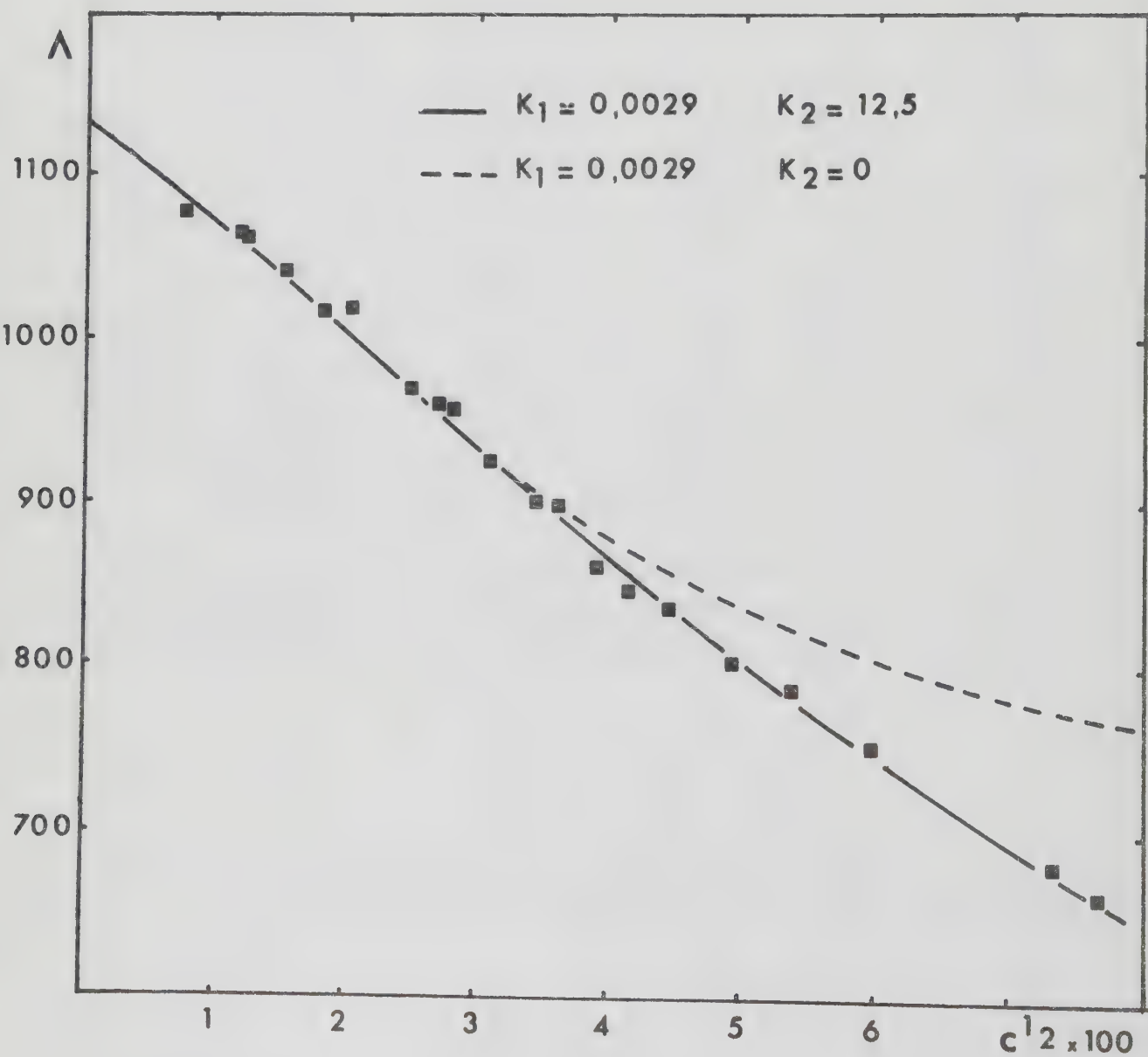


Fig.(I 9). Conductibilité équivalente des solutions Na-NH₃ à -33,9°C. Comparaison des valeurs expérimentales et calculées.

tions $K-NH_3$, nous avons supposé le coefficient d'activité égal à l'unité. De plus, K_1 est alors déterminé dans une région où le second équilibre est prépondérant. Pour ces raisons, la valeur donnée pour K_1 n'est peut-être pas très exacte. Si l'on admet que les solutions de sodium sont plus paramagnétiques que celles de potassium, les constantes $K_2 = 39$ pour K et $K_2 = 13$ pour Na varient dans le bon sens.

A partir des constantes K_1 et K_2 , il est facile de calculer la concentration des différentes espèces présentes en solution (Figure (I.10)). Nous nous sommes arrêtés à une concentration totale de 10^{-1} M. Les chiffres calculés au delà seraient en effet sans signification ; d'abord, le coefficient d'activité, calculé pour des concentrations ioniques aussi élevées que 10^{-2} M, ne serait certainement pas correct, ensuite, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, la structure des solutions varie considérablement au delà de 10^{-1} M. Sur la figure (I.8), nous avons porté la concentration en espèces paramagnétiques ainsi calculée; ces valeurs correspondant très bien avec celles que nous avons mesurées par R.P.E.

En utilisant pour notre calcul des constantes K_1 et K_2 une concentration limite égale à 6.10^{-3} M, nous avons déterminé K_2 dans une région où l'espèce M_2 n'est pas prépondérante. La figure (I.8) montre que la concentration de M_2 commence à être sensible entre 2.10^{-3} M et 3.10^{-3} M. Cinq des vingt points de la série de mesures de conductibilité sont compris entre $2,5.10^{-3}$ M et 6.10^{-3} M, région où l'espèce M_2 devient perceptible. Ces points ont un poids non négligeable dans le calcul de l'écart-type. Nous avons effectué plusieurs calculs pour différentes valeurs de K_1 et en posant $K_2 = 0$; Le plus faible écart-type trouvé est nettement supérieur à la valeur minimum obtenue en prenant $K_2 \neq 13$. Les écarts entre Λ expérimental et Λ calculé deviennent très importants dans la région $2,5.10^{-3}$ M - 6.10^{-3} M. (Fig.(I.9). La valeur $13,1 \pm 0,6$ calculée pour K_2 peut être considérée comme exacte.

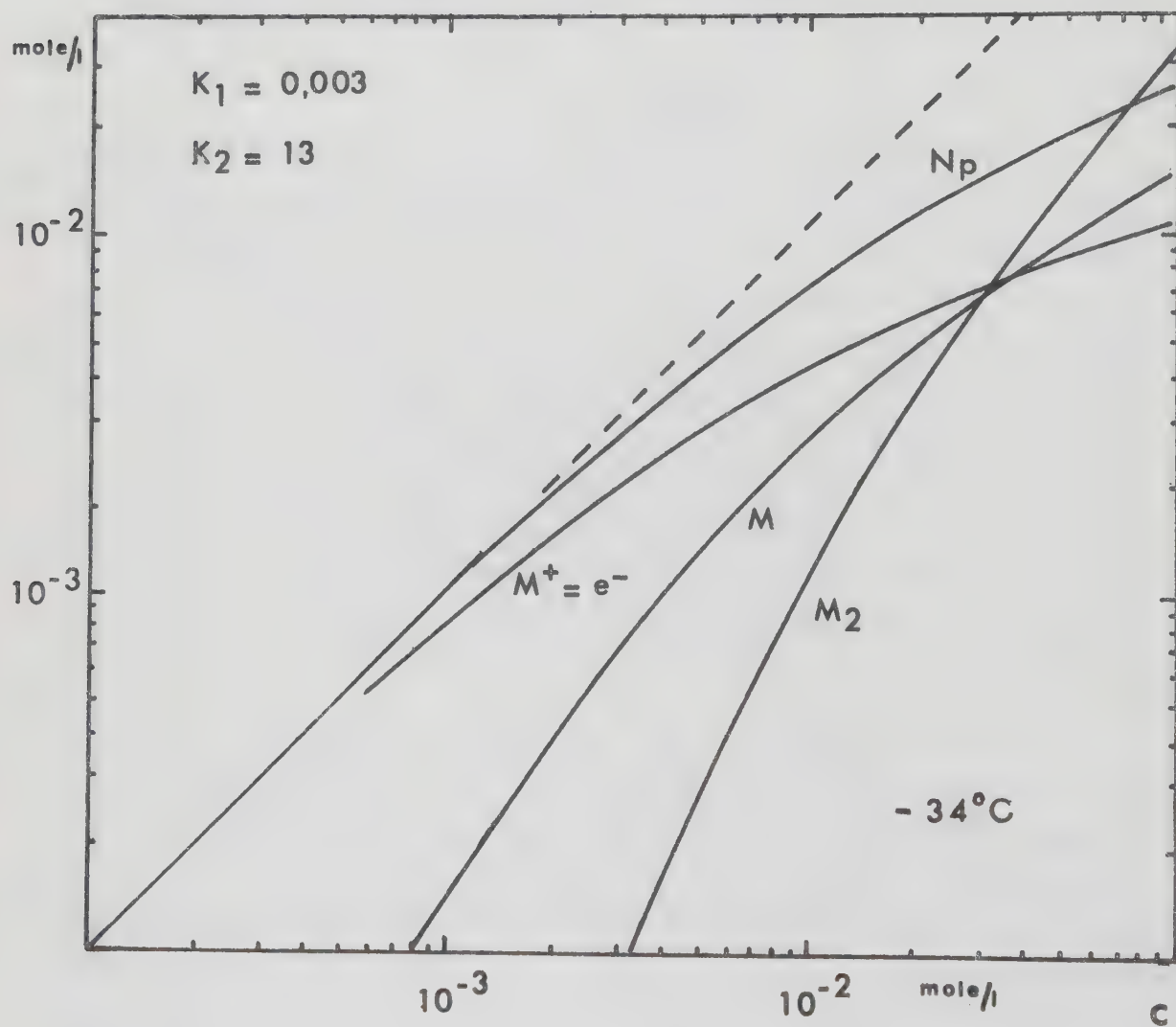


Fig.(I 10). Concentration des différentes espèces dans les solutions Na-NH₃ à -33,9°C.

La loi générale de la conductibilité des solutions électrolytiques et deux constantes (K_1 et K_2) pour les équilibres B.L.A. permettent de calculer la conductibilité des solutions Na-NH_3 . De plus, la concentration des espèces paramagnétiques calculée à l'aide de ces constantes correspondent aux valeurs déduites de l'expérience pour les solutions Na-NH_3 à -34°C . Les constantes calculées pour les solutions de potassium sont en bon accord avec celles des solutions de sodium, compte tenu d'une seconde association plus forte.

Les équilibres de B.L.A. interprètent donc qualitativement et quantitativement les deux principales propriétés des solutions M-NH_3 diluées : conduction et magnétisme.

IV. NATURE DES ESPECES PRESENTES EN SOLUTION

Quatre espèces différentes interviennent dans les équilibres B.L.A. : deux espèces chargées (positive et négative), une espèce neutre paramagnétique et une espèce neutre diamagnétique, résultant de l'association de deux espèces précédentes. Nous allons essayer de décrire plus précisément ces espèces, en nous appuyant sur les autres propriétés des solutions diluées. Avant de le faire, nous allons examiner les conséquences qui découlent du mécanisme de conduction : dimension des ions et distance minimum d'approche.

TAILLE DES IONS. DISTANCE MINIMUM D'APPROCHE

Le fait que nous ayons appliqué avec succès la loi de conductibilité des solutions électrolytiques aux solutions M-NH_3 , implique que le mécanisme de conduction dans ces solutions est voisin de celui des solutions de sels. Dans ce cas, la loi de conductibilité est établie en calculant, la perturbation apportée par un champ électrique à la distribution des ions (de taille finie) dans un milieu diélectrique continu et visqueux. La mobilité des ions dépend de leurs dimensions et du coefficient de viscosité du solvant.

Les conductibilités équivalentes limites des solutions

d'électrolytes et les nombres de transport à dilution infinie permettent d'atteindre les mobilités ioniques limites et, par l'intermédiaire de la loi de Stokes, le "rayon" des ions. Les grandeurs ainsi calculées pour le "rayon" des ions doivent être considérées comme de grossières approximations. En effet, la loi de Stokes est établie pour des particules sphériques se déplaçant dans un milieu visqueux continu, ce qui n'est, en général, pas le cas des solutions. Il est cependant intéressant de comparer les "rayons" calculés pour différents ions dans un même solvant, car ils peuvent donner des renseignements sur la solvatation.

La Table (I.10) compare les conductibilités ioniques limites dans l'ammoniac à -40°C , les "rayons" r et les rayons cristallographiques r_c de quelques ions alcalins. Nous avons également porté les "rayons" calculés pour les solutions aqueuses à 25°C .

	λ_0^+	$r(a)$ NH_3 à -40°C	$r(b)$ H_2O 25°C	$r(c)$
Li^+	116	2,5 $\text{\AA}$	2,4	0,68
Na^+	130	2,3	1,8	0,97
K^+	166	1,8	1,2	1,33
Cs^+	172	1,7	1,2	1,67
I^-	171	1,7	1,2	2,16

(a) Ref (22-24)

(b) d'après la Ref (2)

Table (I.10)

Comparaison des "rayons" déduits des mobilités dans l'eau et l'ammoniac et des rayons cristallographiques.

On remarque immédiatement que, dans l'ammoniac, les "rayons" des ions sont plus grands que les rayons cristallographiques, sauf pour le césium et l'iode. Comme il fallait l'attendre, les "rayons" dans l'ammoniac et dans l'eau sont très différents, mais les variations sont comparables d'un solvant à l'autre. Le césium et le potassium donnent des ions relativement gros qui seront peu solvatés par les molécules de solvant; l'ion Li^+ , petit, sera au contraire très solvaté, dans l'ammoniac comme dans l'eau, et sera moins mobile (à cause des forces de frottement dues à la taille de l'ion solvaté ou, ce qui revient au même, à cause d'une plus forte interaction avec les molécules de solvant). Les conductibilités équivalentes limites des solutions de sodium et césium (15,16) s'interprètent très bien par une plus forte solvation du sodium.

Les mobilités limites des cations dans l'ammoniac à -40°C et la conductibilité des solutions de métal donnent pour la conductibilité équivalente limite de l'électron solvaté :

$\lambda_{e^-}^\circ = 890$ à -40°C , qui conduit à un "rayon" de $0,33 \text{ \AA}$. Cette valeur, très faible, est comparable au "rayon" du proton solvaté dans l'eau ($0,25 \text{ \AA}$). Ceci laisse supposer que le mécanisme de conduction de l'électron solvaté dans l'ammoniac est du même type que celui du proton dans l'eau : conduction par effet tunnel, même en solution très diluée.

La constante d'équilibre de Bjerrum (équation (A.1)) n'est fonction que d'un seul paramètre, la distance minimum d'approche des deux ions appariés (distance centre à centre entre les ions en contact). Pour KI dans l'ammoniac à -34°C , on calcule $a = 5 \text{ \AA}$ (21). Cette distance est supérieure à la somme des rayons cristallographiques ($3,5 \text{ \AA}$) et à la somme des "rayons" calculés à partir des mobilités limites ($3,5 \text{ \AA}$).

La distance minimum d'approche de $5 \text{ \AA}$ s'interprète bien si l'on admet que les ions K^+ et I^- sont séparés par une molécule d'ammoniac. Le spectre infrarouge d'une solution concentrée de NaBr dans l'ammoniac liquide suggère qu'une même molécule d'ammoniac se trouve en interaction avec les deux ions : $\text{Na} \dots \text{NH}_3 \dots \text{Br}$. Le

spectre de l'ammoniacate solide, dont on connaît la structure par rayons X(25), est en faveur de cette hypothèse (26).

Pour les solutions Na-NH_3 à $-33,9^\circ\text{C}$, la constante $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ conduit à une distance minimum d'approche de $4,7 \text{ \AA}$. En comparant cette distance à celle qui a été trouvée pour KI, il est raisonnable de conclure que, dans les solutions Na-NH_3 , la paire d'ions en contact est formée par un ion Na^+ entouré d'une couche de solvation et d'un électron solvaté. La distance de $4,7 \text{ \AA}$ est également compatible avec une paire d'ions formée par un cation non solvaté et par un électron contenu dans une cavité de $3,5 \text{ \AA}$. Nous en discuterons plus loin.

PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS M-NH_3 .

Nous avons vu que les équilibres B.L.A. interprètent bien deux propriétés des solutions Na-NH_3 . Pour que le modèle soit valable, il doit également permettre l'interprétation des autres propriétés que nous allons décrire brièvement. Pour une étude plus complète, on peut se reporter aux revues de Jolly (27), de Das(28) et de Thomson (29).

Absorption optique. Les solutions M-NH_3 ne présentent qu'une bande d'absorption dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{max}} = 1,5 \mu$). La forme et la position de cette bande sont indépendantes de la nature du métal (alcalin ou alcalino-terreux) ; il est donc logique d'attribuer cette absorption à l'espèce commune de ces solutions : l'électron solvaté.

A -65°C , la loi de Beer est suivie à $\pm 5\%$ jusqu'à une concentration de $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, concentration au delà de laquelle les mesures ne sont plus possibles ; la concentration de l'espèce absorbante est donc égale à la concentration totale. Il faut cependant noter que la position du maximum d'absorption varie légèrement avec la concentration.

Masse volumique. Contrairement aux solutions de sels, les solutions diluées de métaux alcalins sont plus légères que l'ammoniac (il n'y a pas de données pour les solutions diluées de rubidium et de césium). Le volume de la solution est même supérieur au volume des constituants (métal plus ammoniac) ; le volume d'excès est positif. A propos de cette propriété, il faut noter la controverse qui existe entre les équipes de Gunn et de Evers au sujet de l'existence d'un minimum du volume excédentaire dans la région diluée (30-32). Cependant si l'on accepte la conclusion de Gunn, renforcée par de récents résultats obtenus par une méthode totalement différente des précédentes (33), le volume d'excès ne varie pratiquement pas avec la concentration. L'augmentation de volume (volume de la solution moins le volume de l'ammoniac) est proportionnelle à la quantité de métal.

Résonance paramagnétique électronique. - Les solutions $M-NH_3$ ne donnent qu'une seule raie de résonance, raie sans structure fine. Le facteur g pour cette ligne est 2,0012, valeur très proche de celle de l'électron libre (2.0025). Cette valeur indique que l'interaction entre l'électron et les autres espèces présentes en solution (solvant ou solutés) est faible. La raie de résonance est l'une des plus étroites, que l'on connaisse ; elle correspond à un temps de relaxation, T_2 , de 3μ sec. Ce temps de relaxation est pratiquement inchangé quand NH_3 est remplacé par ND_3 ; par contre, il est modifié de 20% en remplaçant N^{14} par N^{15} . On peut conclure que l'interaction électron-azote détermine la largeur de raie.

La R.P.E. indique également que les spins s'associent lorsque la concentration de la solution augmente. Cette constatation est confirmée par la susceptibilité magnétique mesurée par des méthodes statiques.

Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.). - La R.M.N. complète les observations faites par R.P.E. Le déplacement de Knight (déplacement paramagnétique) de l'azote est pratiquement

indépendant de la nature du métal. Le déplacement de Knight du métal diminue du césium au lithium : il est pratiquement constant entre 1 M et 0,01 M (limite inférieure des mesures). Pour le sodium seul on dispose de mesures en région plus diluée : à 25°C, le déplacement de Knight est sensiblement constant jusque 0,02M et décroît ensuite, semble-t-il, jusque 0 à concentration nulle. A une même concentration, le déplacement de Knight augmente avec la température.

NATURE DES ESPECES PRESENTES EN SOLUTION

Nous pouvons maintenant essayer de décrire la nature des différentes espèces présente en solution. Il faut que la description cadre avec toutes les propriétés énumérées ci-dessus. Commençons par l'espèce qui pose le moins de difficulté, le cation solvaté.

Cation solvaté, M^+ . - L'ammoniac liquide est un solvant de faible constante diélectrique : il est logique de penser que les interactions ions-dipôles seront fortes dans ce solvant. Les ions seront fortement solvatés par l'ammoniac, d'autant plus que l'ion sera petit (ou plus chargé). Corset (26) a montré que dans les solutions concentrées de sels dans l'ammoniac liquide le déplacement de la bande ν_2 (déformation symétrique) est provoqué par une interaction du cation avec le doublet libre de l'azote. Ce déplacement est proportionnel au rapport Z/x^2 où Z est la charge du cation et x la somme du rayon ionique et du rayon de l'ammoniac (1,5 Å). Nous avons vu précédemment que les conductibilités ioniques limites s'interprètent bien par une solvatation croissante du césium au lithium.

Electron solvaté, e^- . - Les études théoriques les plus détaillées sont dues à Jortner. Dans son modèle simple du polaron, l'électron introduit dans un solvant polaire crée un puits de potentiel : le résultat de ce calcul est une cavité sphérique dans laquelle l'électron est piégé. Ce modèle est caractérisé par trois constantes, les constantes diélectriques statique et optique de l'ammoniac et le rayon de la cavité qui est considéré comme un

paramètre ajustable. En utilisant pour la cavité un rayon de $3,2 \text{ \AA}$ (rayon calculé en attribuant à l'électron toute la variation de volume) Jortner retrouve l'absorption optique attribuée à une transition $1s-2p$ de l'électron. Il faut noter que dans ce calcul, la variation de la profondeur du puits de potentiel avec le rayon de la cavité ne présente pas de minimum ; la cavité de rayon $3,2 \text{ \AA}$ n'est pas un état stable. Le modèle de l'électron piégé dans une cavité suppose que le solvant est un milieu continu ; la structure du solvant est ignorée. On peut cependant retenir du modèle cavité que l'électron polarise très fortement le milieu autour de lui et que cette polarisation le stabilise. Nous parlerons donc de l'électron solvaté sans préciser s'il s'agit d'un électron solvaté par l'ammoniac (solvatation au sens où on l'entend pour les ions) ou d'un électron piégé dans une cavité.

Espèce neutre paramagnétique, M. - Puisque nous avons appliqué aux solutions $M-NH_3$ la théorie des électrolytes, il est logique de décrire l'espèce M comme une paire d'ions maintenus par attraction électrostatique. La distance minimum d'approche, déduite de K_1 , $a = 4,7 \text{ \AA}$, impose qu'il y ait une molécule d'ammoniac entre l'ion Na^+ et l'électron. Les largeurs des raies R.M.N. des noyaux métalliques indiquant que le temps de corrélation de l'interaction électron-cation est très court (de l'ordre de 10^{-12} sec.). Un tel temps de corrélation implique que l'électron s'échange très rapidement d'une espèce M à l'autre. Dans ce cas le temps de corrélation doit croître avec la dilution et la raie doit s'élargir, ce qui se produit pour les solutions de Rb et Cs. Ceci est compatible avec la formation de paires d'ions qui est un phénomène statistique mettant en jeu des énergies relativement faibles (de 3 à 5 fois kT). Ce temps de corrélation très court est également compatible avec la grande mobilité de l'électron en solutions diluées (effet tunnel). Puisque la paire d'ions met en jeu de faibles énergies et que sa durée de vie est très courte, l'électron solvaté garde son identité ; il n'y a pas de changement dans le spectre optique et la loi de Beer est suivie, même si la concentration des paires d'ions est importante.

Le déplacement de Knight (déplacement paramagnétique) de la raie de résonance d'un noyau est provoqué par l'interaction des spins nucléaires et des spins électroniques. Dans le modèle choisi pour les solutions $M-NH_3$, la seule espèce paramagnétique contenant un noyau de métal est l'espèce M ; c'est donc à cette espèce qu'il faut attribuer le déplacement de la raie de résonance du noyau Na^{23} . La variation du déplacement de Knight du sodium, $k_{(Na)}$, avec la concentration est donnée par la relation

$$k_{(Na)} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{\chi_m}{N_0} \cdot \frac{[M]}{C} \cdot P_0(Na) \quad (I.10)$$

où χ_m représente la susceptibilité paramagnétique d'une mole d'électrons, N_0 le nombre d'Avogadro, $[M]$ la concentration de l'espèce M et C la concentration totale (13). $P_0(Na)$ est la densité de spin électronique sur le noyau de sodium dans l'espèce M . En réunissant les termes constants, l'équation (I.10) devient :

$$k_{(Na)} = k^0_{(Na)} \cdot \frac{[M]}{C} \quad (I.11)$$

où $k^0_{(Na)}$ représente le déplacement de Knight qu'aurait une solution ne contenant que l'espèce M (13).

Nous avons vu précédemment que le déplacement de Knight du sodium à $-34^\circ C$ est pratiquement constant entre 0,04 M et 1 M. D'après la relation (I.11), ceci implique un rapport $[M]/C$ constant dans cette gamme de concentration. Grâce aux constantes $K_1 = 0,003$ et $K_2 = 13$ pour les solutions $Na-NH_3$ à $-34^\circ C$, nous pouvons calculer $[M]$ pour différentes concentrations totales C . Les valeurs calculées, fig. (I.10) indiquent que le rapport $[M]/C$ passe de 0,22 pour $C = 0,04$ M à 0,16 pour $C = 0,1$ M. Un tel résultat est satisfaisant ; en effet, comme nous l'avons déjà souligné, nous n'accordons qu'une valeur indicative aux concentrations portées dans la figure (I.10) au voisinage de $C = 0,1$ M.

Pour les solutions Na-NH_3 , nous disposons également de mesures de déplacement de Knight en région diluée à 25°C (13). Pour cette température, nos mesures de susceptibilité paramagnétique, (Table I.4) et figure (I.6), indiquent une association négligeable des spins électroniques pour des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-2}$ M. Nous pouvons donc poser $K_2 = 0$ et calculer le rapport $[M]_c$ pour différentes valeurs de K_1 ; la constante $k^\circ(\text{Na})$ est choisie de façon à ajuster les valeurs expérimentales de $k(\text{Na})$ aux valeurs calculées pour les solutions les plus concentrées. Nous avons pris comme première valeur de K_1 la valeur déduite de l'équation de Bjerrum (Annexe I formule (A.1)) en utilisant la distance minimum d'approche $a \approx 4,7 \text{ \AA}$ déduite du K_1 à -34°C . Cette valeur, $K_1 = 2,55 \cdot 10^{-3}$, ne donne pas un accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience (figure (I.11)). Pour obtenir un meilleur accord, il faut prendre une constante K_1 plus faible (constante d'association en paires d'ions plus grande). Ceci, entraîne une distance minimum d'approche plus petite, car, pour l'ammoniac liquide, le produit DT varie très peu avec la température. Dans la figure (I.11), nous donnons l'ajustement obtenu avec $K_1 = 1,67 \cdot 10^{-3}$. Cette constante correspond à une distance minimum d'approche de $4 \text{ \AA}$; une diminution de a quand la température augmente peut s'interpréter qualitativement par une diminution de la solvatation de l'ion Na^+ . Nous n'avons pas cherché à obtenir un accord plus qualitatif, car une légère association des spins électroniques au delà de $c = 2 \cdot 10^{-2}$ M (K_2 non négligeable) peut modifier l'ajustement.

Nous pouvons donc conclure que les deux équilibres B.L.A. et la description de l'espèce M comme une paire d'ions ne sont pas en contradiction avec le spectre d'absorption optique et le déplacement de Knight des solutions Na-NH_3 .

Espèce diamagnétique M_2 . - Comme pour l'électron, la description de l'espèce M_2 pose quelques problèmes. D'après les équilibres B.L.A., l'espèce M_2 doit résulter de l'association

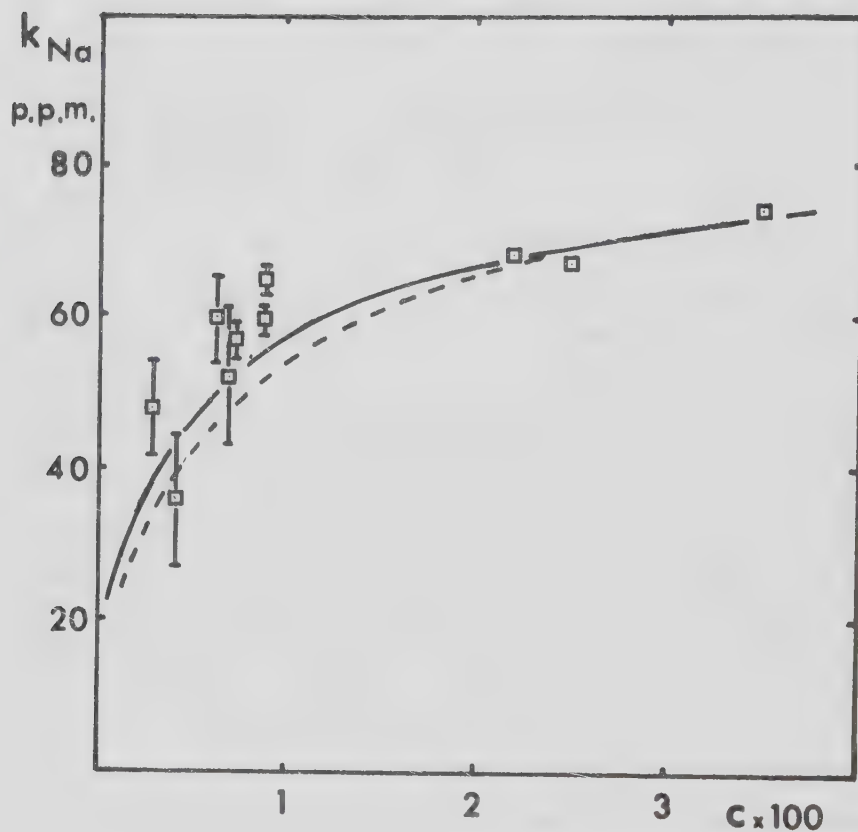


Fig.(I 11). Déplacement de Knight du sodium dans les solutions Na-NH₃ à 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées pour $K_1 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ et $K_2 = 0$. (Trait discontinu: $K_1 = 2,55 \cdot 10^{-3}$ et $K_2 = 0$)

de deux espèces M que nous avons définies comme des paires d'ions. Gold, Jolly et Pitzer (35) ont décrit l'espèce M_2 comme un quadrupôle formé par deux cations et deux électrons solvatés maintenus par attraction électrostatique dans une configuration carrée ; les orbitales électroniques se recouvrent suffisamment pour que l'espèce soit diamagnétique. Dans cette espèce, l'électron doit garder son identité puisque la loi de Beer est suivie. Il faut cependant noter que la loi de Beer est suivie au maximum d'absorption dont la position varie avec la concentration. Le déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde quand la concentration augmente a été relié à la formation de l'espèce diamagnétique (29).

D'après les auteurs cités, l'espèce M_2 est formée par deux dipôles (paires d'ions). Pour calculer les paramètres de l'équation de conductibilité, nous avons supposé que l'association est du type proposé par Bjerrum : deux ions de charge opposée doivent être considérés comme appariés si la distance qui les sépare est inférieure à la distance q (pour l'ammoniac à -34°C , $q \approx 15 \text{ \AA}$). La paire d'ions n'est pas forcément un dipôle formé par deux ions en contact. Pour conserver un raisonnement proche de celui de Bjerrum, une configuration telle que le quadrupôle sera stable si la probabilité de trouver deux cations et deux électrons à une distance r du centre de gravité du système passe par un minimum pour une distance relativement faible et compatible avec un recouvrement des orbitales électroniques. Ceci suppose que l'attraction coulombienne dans ce quadrupôle soit supérieur à kT , ce qui est peu vraisemblable dans l'ammoniac dont la constante diélectrique ($D = 22$) est relativement élevée. De plus, avant d'observer la formation de quadrupôles, il faut envisager la formation d'ions triples ($M^+ e^- M^+$ ou $e^- M^+ e^-$) qui du point de vue énergétique doivent être plus stables que les quadrupôles. La formation d'ions triples doit entraîner une augmentation de la conductibilité par rapport à celle qui serait calculée en ne considérant que les paires d'ions. C'est l'inverse qui est constaté pour les solutions $M\text{-NH}_3$ (Fig. I.9); la formation de l'espèce M_2 diminue la concentration des ions libres.

L'existence du quadrupôle M_2 ne peut s'interpréter que si le recouvrement des orbitales électroniques stabilise cette espèce. La formation des espèces M , M_2 , puis aux concentrations supérieures des espèces M_n , cadre bien avec la théorie des agrégats avancée pour interpréter le phénomène de démixtion qui se produit dans les solutions métal-ammoniac (36).

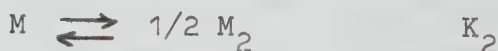
CONCLUSION

Les solutions métal-ammoniac très diluées sont de nature électrolytique : le métal se dissocie entièrement en ions solvatés et en électrons solvatés. L'association de ces espèces en paires d'ions interprète bien la diminution de la conductibilité équivalente et la variation du déplacement de Knight de la raie R.M.N. du noyau de sodium.

Nous proposons d'interpréter les propriétés magnétiques des solutions plus concentrées par l'association de deux cations et de deux électrons en un quadrupôle diamagnétique.

CONCLUSION DU CHAPITRE I

Nos mesures expérimentales de la susceptibilité magnétique des solutions de sodium et l'exploitation des résultats de conductibilité électrique nous permettent de confirmer la validité des équilibres proposés par B.L.A.



Pour les solutions de sodium et de potassium à -34°C nous avons calculé les constantes suivantes :

	K_1	K_2
Na-NH ₃	$(2,95 \pm 0,10) 10^{-3}$	$13,1 \pm 0,6$
K-NH ₃	$(5,7 \pm 1,2) 10^{-3}$	39 ± 2

Le premier équilibre gouverne la formation de paires d'ions ; les constantes trouvées cadrent bien avec la théorie de Bjerrum sur l'association. Le second équilibre contrôle la formation de l'espèce diamagnétique M_2 . L'expérience montre que les solutions de sodium sont plus paramagnétiques que celles de potassium ; les constantes données varient dans le bon sens.

Récemment, pour tenter de concilier les différentes interprétations avancées, Dye (37) a émis l'hypothèse que l'association des spins est due à une interaction faible à longue distance, interaction qui ne produirait pas une espèce sujette à la loi d'action de masse et qui aurait peut-être effet sur les autres propriétés des solutions. Comme le souligne l'auteur, ce modèle présente l'avantage de ne pas contredire les données expérimentales, mais il a l'inconvénient de ne pas permettre de traitements qualitatifs.

Pour obtenir des renseignements supplémentaires sur les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac, il est tentant d'examiner les propriétés des solutions dans des solvants voisins, les amines en particulier. Si ^{dans} ces solvants, le lithium, le potassium et le césium ont des propriétés voisines (bien que différentes) de celles des solutions dans l'ammoniac, le sodium donne des solutions totalement différentes que l'on explique mal. La comparaison ammoniac amine n'apporte pas d'éléments de solution aux problèmes posés par les solutions de métaux, mais, au contraire, pose de nouvelles questions.

CHAPITRE II

SOLUTIONS DE CONCENTRATIONS INTERMEDIAIRES

Nous venons de voir que les solutions métal-ammoniac très diluées ont une nature quasi-électrolytique. A l'autre extrémité de l'échelle de concentrations, les solutions très concentrées peuvent être considérées comme des métaux liquides. Le passage d'un type de structure à l'autre se produit dans un faible domaine de concentration ($0,01 < x_2 < 0,08$).

Dans cette région de concentrations intermédiaires, de nombreuses propriétés présentent des particularités :

- la conductibilité électrique croît très rapidement,
- le coefficient de température de la conductibilité commence à croître vers $x_2 = 0,01$, passe par un maximum vers $x_2 = 0,025$ et décroît,
- le volume d'excès augmente et passe par un maximum pour $x_2 = 0,08$,
- le déplacement de Knight du noyau alcalin, constant en région diluée, commence à croître régulièrement avec la concentration,
- pour ces concentrations, les solutions de lithium, de sodium et de potassium présentent un phénomène de démixtion liquide-liquide aux basses températures.

Ces variations importantes, qui se produisent dans un faible domaine de concentration, ont été interprétées comme une transition non métal-métal (transition de Mott)(38).

Pour essayer de préciser la structure des solutions de concentrations intermédiaires, nous avons mesuré les masses volumiques des solutions de potassium et les conductibilités des solu-

tions de sodium et de potassium. Grâce à ces mesures, nous pouvons calculer le volume d'excès et le coefficient de température de la conductibilité et en déduire quelques conclusions sur la nature des solutions de concentrations intermédiaires.

REMARQUE

Dans le domaine de concentration étudié, la masse volumique des solutions varie fortement avec la température, la concentration et la nature du métal. Pour faciliter les comparaisons entre les différents métaux, nous présenterons les différentes propriétés en fonction de la fraction molaire, $\bar{x}_2$, du métal dissout.

I. MASSES VOLUMIQUES

La dissolution d'un métal alcalin dans l'ammoniac liquide s'accompagne d'une augmentation de volume importante. Cet effet varie considérablement avec la nature du métal, la concentration et la température de la solution. Des études systématiques de la masse volumique en fonction de la concentration et de la température n'ont été faites que pour les solutions de sodium (39) et de lithium (40).

Pour compléter les données expérimentales antérieures (41,42) et également pour interpréter d'autres résultats, nous avons mesuré le poids spécifique des solutions de potassium depuis la région de concentration intermédiaire jusqu'à la saturation, de -75°C à $+20^{\circ}\text{C}$.

MASSES VOLUMIQUES DES SOLUTIONS K-NH_3

Les mesures expérimentales de la masse volumique des solutions K-NH_3 , en fonction de la température pour différentes fractions molaires, sont reportées dans la Table (II.1) et sur la figure (II.1). Les valeurs expérimentales que nous avons obtenues pour l'ammoniac pur sont en excellent accord avec celles qui avaient été déjà publiées (2). Dans les Tables (II.1) et (II.2), les résultats sont donnés avec trois chiffres significatifs ; l'erreur maximum est estimée à une unité sur la troisième décimale (voir au Chapitre IV). Pour une concentration donnée, la variation de la masse volumique avec la température est quasi linéaire ; cette variation diminue quand la concentration augmente. Il est possible d'ajuster les valeurs expérimentales à une équation parabolique, par la méthode des moindres carrés. Dans la Table (II.1), nous donnons les valeurs de la masse volumique recalculées pour chaque température ; par le calcul, nous retrouvons les valeurs expérimentales dans la limite d'erreur. Le terme quadratique de ces équations est toujours très faible devant les autres termes

$$\bar{x}_2 = 0$$

T (°C)	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)
-70.0	0.725	0.725
-60.5	0.714	0.714
-50.8	0.703	0.703
-45.8	0.697	0.697
-35.9	0.685	0.685
-23.6	0.674	0.674
-10.4	0.654	0.654

$$\bar{x}_2 = 0.0104$$

T (°C)	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)
-68.8	0.716	0.716
-60.0	0.707	0.706
-50.9	0.696	0.696
-41.0	0.685	0.685
-31.1	0.673	0.674
-19.1	0.660	0.660
-10.2	0.649	0.649
0.0	0.637	0.637
9.4	0.625	0.625
20.7	0.610	0.611

$$\bar{x}_2 = 0.0326$$

-69.7	0.705	0.704
-59.6	0.695	0.694
-50.9	0.685	0.685
-40.2	0.674	0.674
-30.3	0.664	0.664
-20.3	0.654	0.654
-10.4	0.644	0.644
0.4	0.633	0.633
9.6	0.622	0.623
19.2	0.613	0.613

$$\bar{x}_2 = 0.0449$$

-70.3	0.700	0.700
-60.7	0.690	0.689
-50.0	0.677	0.678
-40.0	0.668	0.668
-30.4	0.658	0.658
-20.1	0.649	0.648
-10.1	0.639	0.639
- 1.1	0.630	0.630
9.4	0.621	0.621
19.4	0.611	0.612

Table (II.1)

Variation, avec la température, de la masse volumique des solutions K-NH₃.

$$x_2 = 0.0846$$

$$x_2 = 0.107$$

T (°C)	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)	T (°C)	$\rho_{\text{exp.}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm ³)
-70.0	0.676	0.676	-71.7	0.660	0.660
-59.6	0.667	0.666	-60.7	0.656	0.657
-49.8	0.657	0.658	-50.8	0.649	0.649
-40.2	0.650	0.650	-40.9	0.643	0.642
-30.3	0.642	0.642	-31.3	0.634	0.635
-19.5	0.634	0.634	-21.4	0.630	0.629
- 9.8	0.627	0.626	-10.9	0.624	0.623
0.5	0.619	0.619	- 1.0	0.617	0.617
10.5	0.612	0.612	9.5	0.611	0.611
19.1	0.606	0.606	19.4	0.605	0.606

$$x_2 = 0.139$$

$$x_2 = 0.168$$

-71.3	0.654	0.654	-70.3	0.648	0.648
-59.5	0.647	0.647	-58.6	0.641	0.641
-50.0	0.641	0.640	-49.9	0.636	0.636
-40.1	0.634	0.634	-40.6	0.630	0.631
-29.7	0.628	0.628	-30.0	0.626	0.626
-19.8	0.623	0.623	-19.9	0.621	0.621
- 9.9	0.617	0.617	-10.5	0.618	0.617
0.1	0.612	0.612	-0. 2	0.614	0.613
9.7	0.608	0.608	9.6	0.610	0.610
19.9	0.603	0.603	21.4	0.606	0.607

Table (II.1) (suite)

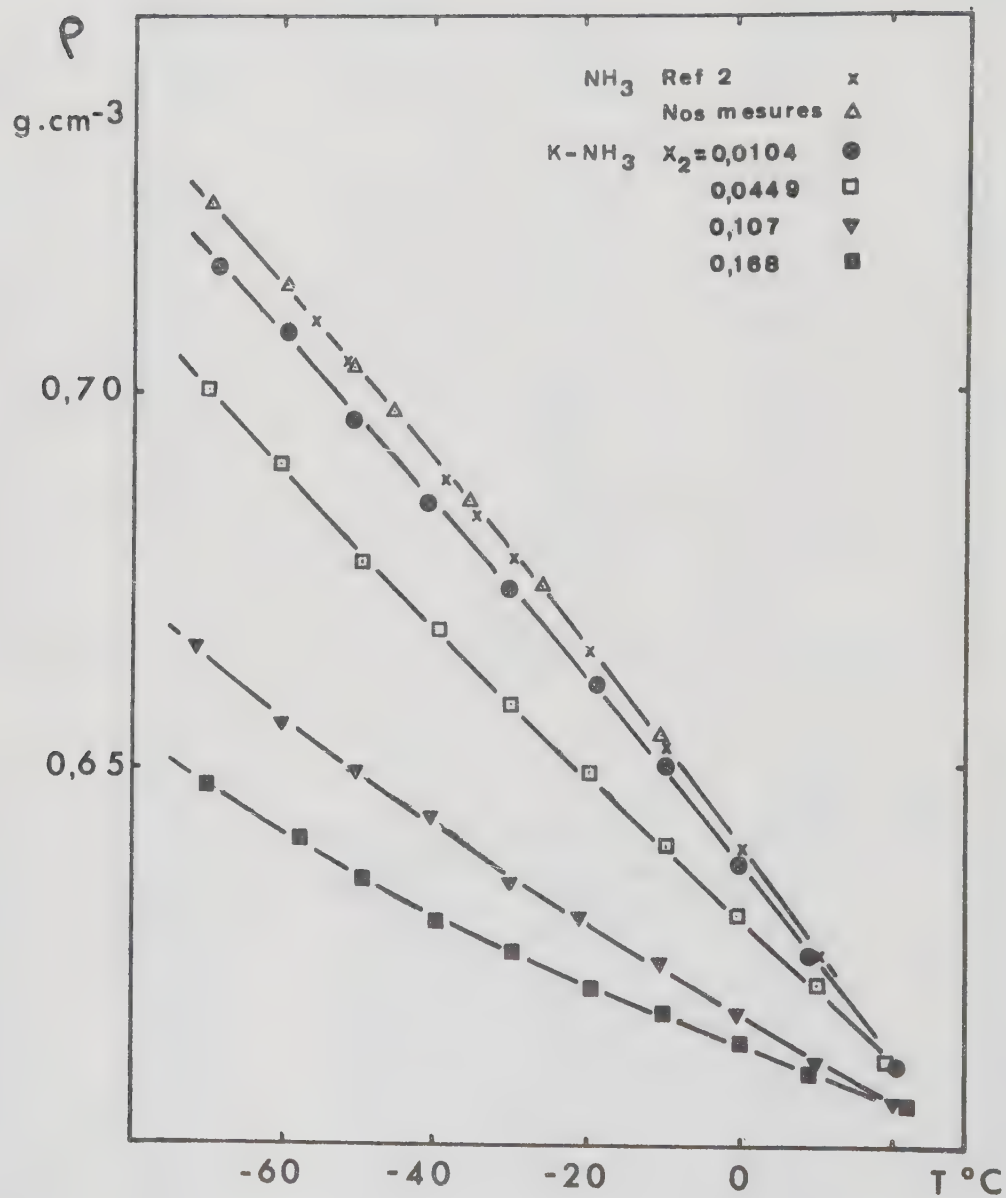


Fig.(II 1). Masse volumique des solutions K-NH₃

et les différents coefficients varient régulièrement avec la concentration.

Cet ajustement qui donne la variation de la masse volumique avec la température permet de calculer le poids spécifique à des températures intermédiaires et de dresser la Table (II.2) et la figure (II.2).

Sur cette figure, nous avons également porté les données de Johnson et Meyer à $-33,2^{\circ}\text{C}$ (41) et de Hutchison et O'Reilly à $-33,7^{\circ}\text{C}$, 0°C et 20°C (42). Compte tenu des marges d'erreur respectives, nos résultats sont en bon accord avec ces données.

Les mesures de masses volumiques permettent de calculer le volume molaire apparent du métal dans la solution. Ce volume apparent est défini par l'expression suivante :

$$\phi_v = \frac{V(\text{solution}) - V(\text{NH}_3)}{\text{nb.atome-gramme de métal}}$$

Cette expression peut être reliée aux masses volumiques et à la concentration :

$$\phi_v = M_1 \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) + \frac{M_2}{\rho}$$

où n et M représentent le nombre de moles et la masse molaire (les indices 1 et 2 sont affectés respectivement à l'ammoniac et au soluté), ρ_0 et ρ la masse volumique de l'ammoniac pur et de la solution. L'erreur commise sur la détermination de ϕ_v dépend de la précision des mesures de ρ et de ρ_0 et surtout de la différence entre ρ et ρ_0 . Cette erreur sera d'autant plus importante que la solution sera plus diluée et que la température sera plus élevée. C'est pourquoi nous avons effectué quelques mesures plus précises de la masse volumique à -45°C et -34°C . Ces mesures ont permis une détermination plus précise de ϕ_v dans la zone de fraction molaire 0,01 - 0,025 et ont également permis de relier

$\frac{x_2}{T(^{\circ}C)}$	0	0.0104	0.0326	0.0449	0.0846	0.107	0.139	0.168
-75	0.730	0.723			0.681	0.668	0.657	0.651
-70	0.725	0.717	0.705	0.699	0.676	0.664	0.653	0.648
-65	0.719	0.712	0.700	0.694	0.671	0.660	0.650	0.645
-60	0.713	0.706	0.695	0.689	0.667	0.656	0.647	0.642
-55	0.708	0.701	0.690	0.683	0.662	0.652	0.644	0.639
-50	0.702	0.695	0.684	0.678	0.658	0.649	0.641	0.636
-45	0.696	0.689	0.679	0.673	0.654	0.645	0.637	0.633
-40	0.690	0.684	0.674	0.668	0.650	0.642	0.634	0.631
-34		0.677	0.668	0.662	0.645	0.638	0.631	0.628
-33.5	0.682	0.676	0.668	0.661	0.644	0.637	0.631	0.628
-30	0.678	0.672	0.664	0.658	0.642	0.635	0.629	0.626
-25	0.672	0.666	0.659	0.653	0.638	0.632	0.626	0.624
-20	0.666	0.661	0.654	0.648	0.634	0.628	0.623	0.621
-15	0.660	0.655	0.649	0.643	0.630	0.625	0.620	0.619
-10	0.653	0.649	0.643	0.639	0.626	0.622	0.617	0.617
- 5		0.643	0.638	0.634	0.623	0.619	0.615	0.615
0		0.637	0.633	0.629	0.619	0.616	0.612	0.613
5		0.630	0.628	0.625	0.616	0.613	0.610	0.612
10		0.624	0.623	0.620	0.612	0.611	0.607	0.610
15		0.618	0.617	0.616	0.609	0.608	0.605	0.608
20		0.612	0.612	0.611	0.605	0.605	0.603	0.607

TABLE (II.2)

Variation, en fonction de la concentration, de la masse volumique des solutions K-NE₃.

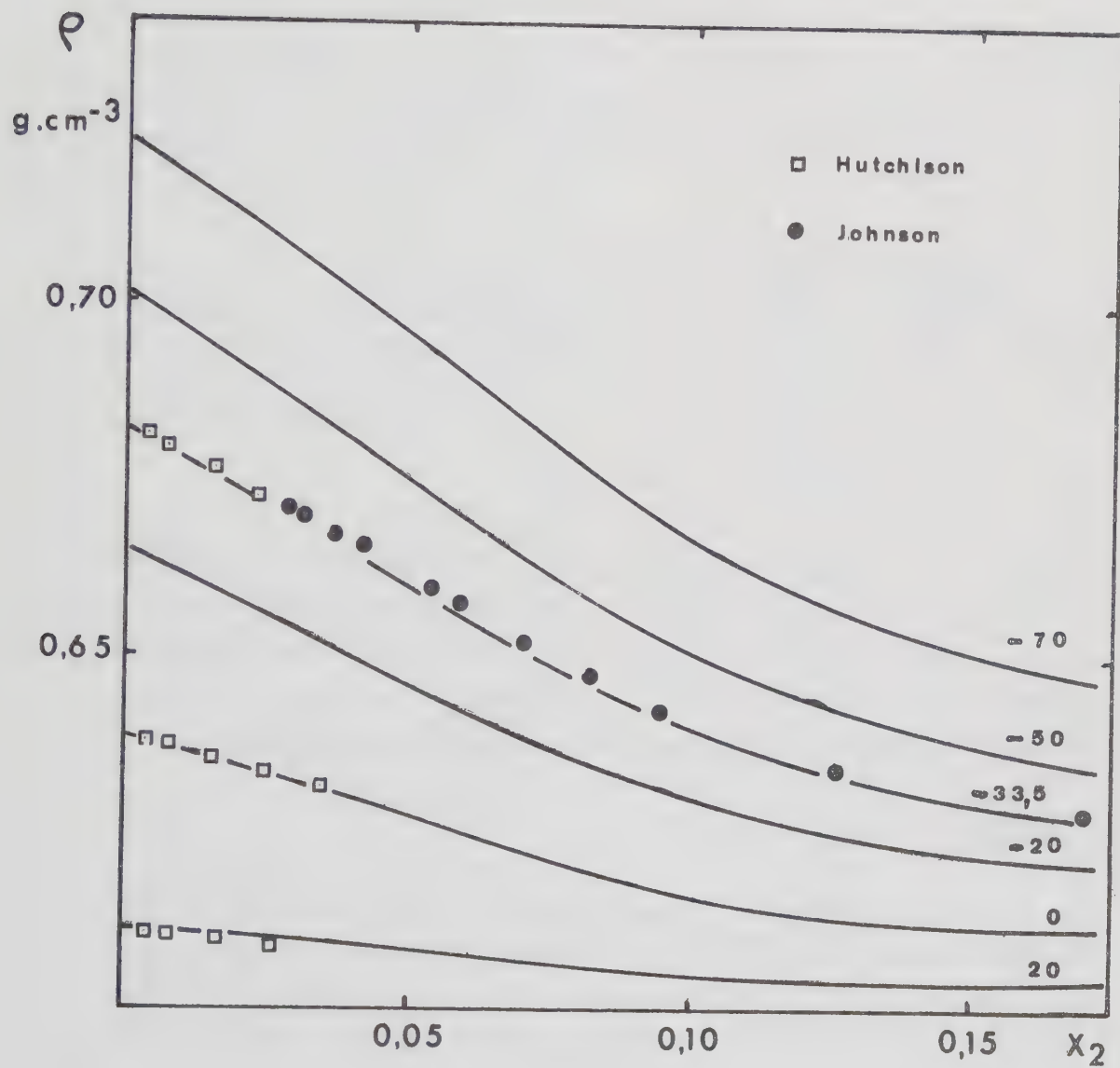


Fig.(II 2). Masse volumique des solutions K-NH₃ en fonction de la fraction molaire du métal.

nos résultats aux données précédentes (42-44).

La Table (II.3) donne les valeurs de ϕ_v calculées pour diverses températures. Dans la figure (II.3), nous n'avons représenté ϕ_v en fonction de la fraction molaire que pour quelques températures ; l'examen de la Table (II.3) montre que ϕ_v ne varie pratiquement pas avec la température entre -70°C et -30°C . La figure (II.4) compare nos résultats avec les données antérieures.

Remarque. - Pour traduire les variations de volume lors de la dissolution, nous pouvons également calculer le volume d'excès, ΔV , rapporté à un atome-gramme de métal :

$$\Delta V = \phi_v - V_M$$

où V_M est le volume molaire du métal à la température considérée. Les masses volumiques des métaux alcalins à basse température ne sont pas connues avec précision. C'est pourquoi nous préférons utiliser ϕ_v pour comparer les solutions d'un même métal. Nous emploierons ΔV pour la comparaison des différents métaux.

DISCUSSION

L'augmentation de volume qui accompagne la dissolution d'un métal alcalin dans l'ammoniac liquide est à l'origine du modèle cavité pour l'électron solvaté. En lui attribuant toute la variation de volume, on calcule pour la cavité, à dilution infinie, un volume voisin de $130 \text{ \AA}^3$; un tel volume est à l'origine de la valeur $3,2 \text{ \AA}$ donnée par Jortner pour le rayon de la cavité.

Pour les solutions proches de la saturation, les électrons sont délocalisés dans une bande de conduction ; il n'y a plus d'électrons solvatés, électrons piégés dans une cavité. Si l'on attribue la variation de volume uniquement à la formation

$\frac{x_2}{T (^{\circ}C)}$	0.0104	0.0326	0.0449	0.0846	0.107	0.139	0.168
-70	78 $\pm$ 5	75 $\pm$ 2	74.2 $\pm$ 1.6	76.3 $\pm$ 1.1	77.1 $\pm$ 1.0	75.2 $\pm$ 0.9	74.1 $\pm$ 0.8
-60	78 $\pm$ 5	75 $\pm$ 2	75.2 $\pm$ 1.7	76.7 $\pm$ 1.2	77.1 $\pm$ 1.1	75.2 $\pm$ 0.9	74.1 $\pm$ 0.8
-50	78 $\pm$ 5	75 $\pm$ 2	75.7 $\pm$ 1.7	76.7 $\pm$ 1.2	76.9 $\pm$ 1.1	74.9 $\pm$ 0.9	73.8 $\pm$ 0.9
-45	78 $\pm$ 5	75 $\pm$ 2	75.9 $\pm$ 1.7	76.7 $\pm$ 1.2	76.5 $\pm$ 1.1	74.5 $\pm$ 0.9	73.4 $\pm$ 0.9
-34	78 $\pm$ 6	74 $\pm$ 2	75.9 $\pm$ 1.8	76.4 $\pm$ 1.2	76.1 $\pm$ 1.1	74.1 $\pm$ 1.0	73.0 $\pm$ 0.9
-20	79 $\pm$ 6	73 $\pm$ 2	75.2 $\pm$ 1.8	75.5 $\pm$ 1.3	75.0 $\pm$ 1.1	73.2 $\pm$ 1.0	71.9 $\pm$ 0.9
-10	79 $\pm$ 6	72 $\pm$ 2	74.2 $\pm$ 1.9	74.5 $\pm$ 1.3	73.8 $\pm$ 1.1	72.2 $\pm$ 1.0	70.9 $\pm$ 0.9
0	79 $\pm$ 6	69 $\pm$ 2	71.1 $\pm$ 1.9	72.3 $\pm$ 1.3	71.7 $\pm$ 1.1	70.5 $\pm$ 1.0	69.2 $\pm$ 0.9
10	79 $\pm$ 7	69 $\pm$ 2	70.6 $\pm$ 2.0	71.4 $\pm$ 1.3	70.6 $\pm$ 1.1	69.6 $\pm$ 1.0	68.0 $\pm$ 0.9

TABLE (II.3)

Volume molaire apparent du potassium dans
les solutions K-NH₃ (ϕ_v exprimé en cm³/mole)

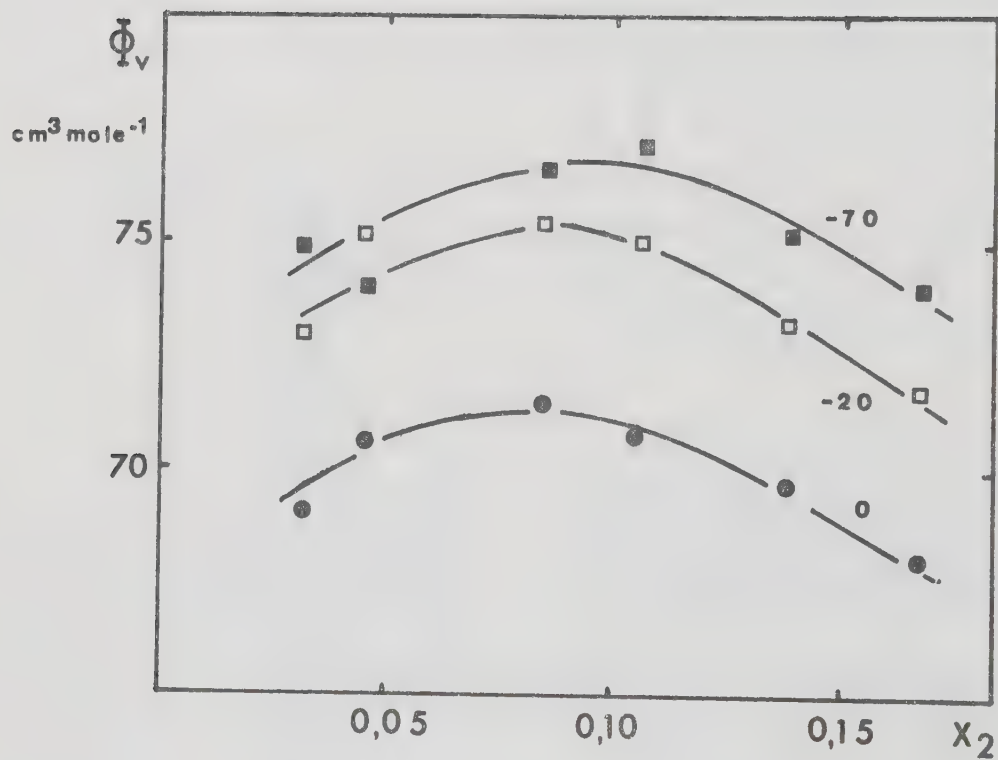


Fig.(II 3). Volume molaire apparent du potassium dans les solutions K-NH₃.

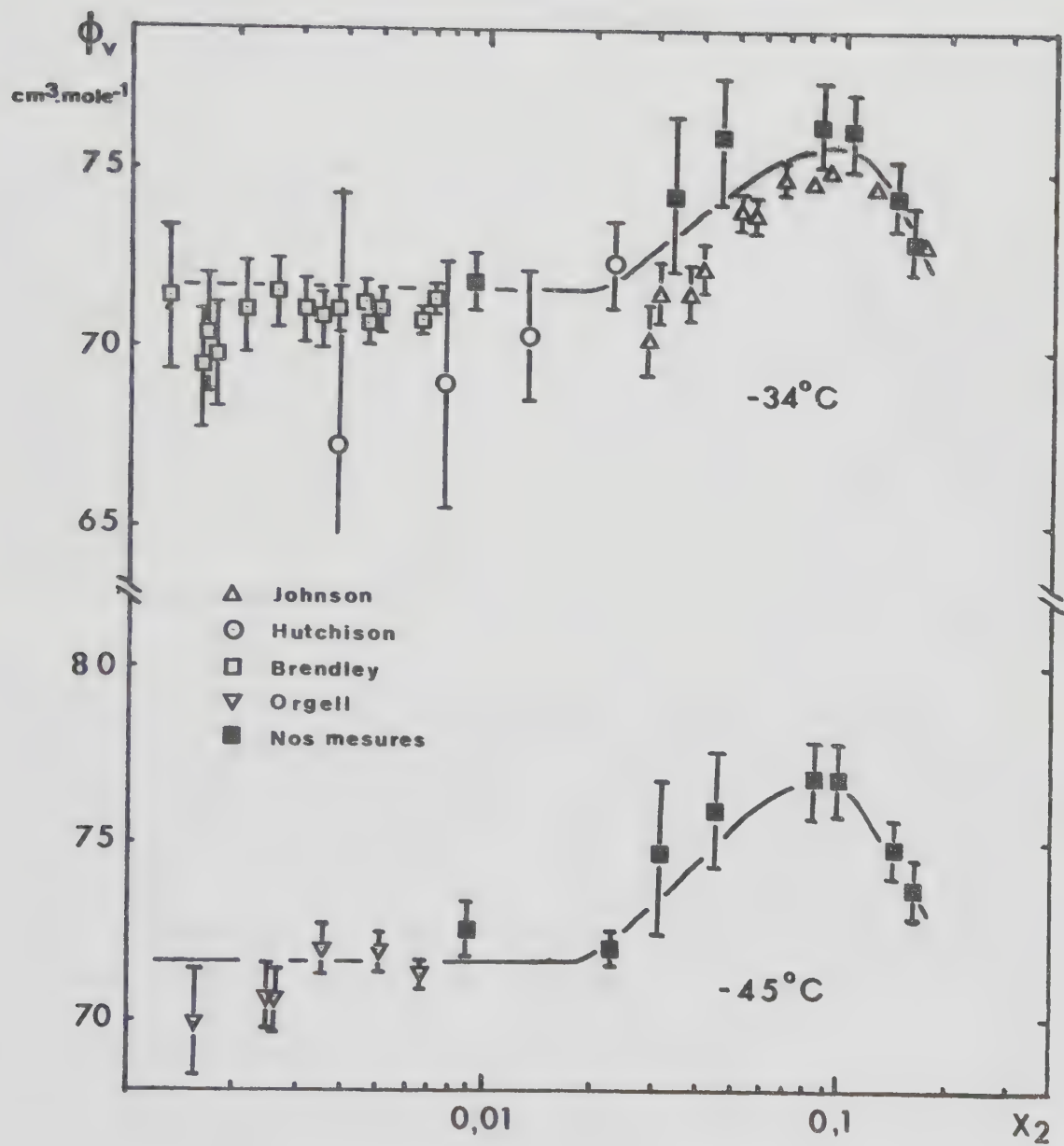


Fig.(II 4). Volume molaire apparent du potassium dans les solutions K-NH₃ à -34°C et -45°C .

de cavités, ΔV devrait être pratiquement nul aux fortes concentrations (Figure (II.8)). Dans la figure (II.4), on constate que ϕ_v ne varie que très peu dans toute la gamme de concentration. Pour rendre compte de ϕ_v , il faut donc avoir recours à une autre interprétation. Il faut également remarquer que le modèle cavité ne peut rendre compte de la variation du volume d'excès avec la nature du métal alcalin.

Dans l'interprétation précédente, il n'est pas tenu compte de la structure du solvant et de l'action des ions sur cette structure. Dans la solution saturée de lithium, il y a quatre molécules d'ammoniac par atome de métal ; dans une telle solution, l'ammoniac n'a évidemment pas la même structure que dans le solvant pur. Nous nous proposons d'interpréter les variations de masse volumique des solutions $M-NH_3$ par l'action des ions et des électrons sur la structure de l'ammoniac.

Nous nous aiderons pour cela des mesures de pression de vapeur des solutions, qui nous renseignent sur la cohésion des molécules du solvant(46).

L'ammoniac liquide est un solvant associé : il existe de nombreuses liaisons hydrogène entre les molécules. Une étude de diffraction des rayons X montre qu'en phase solide chaque molécule d'ammoniac est entourée, en moyenne, par 11 autres molécules (45). L'étude du spectre infrarouge de l'ammoniac liquide à température ordinaire, montre que toutes les molécules sont associées par les atomes d'hydrogène avec trois autres molécules (26). L'énergie des liaisons hydrogène dans l'ammoniac liquide est voisine de 4,4 Kcal/mole. L'introduction d'un soluté va modifier la structure de l'ammoniac par la cassure des liaisons hydrogène et la création de couches de solvatation autour des ions. Une élévation de température modifie également la structure de l'ammoniac par rupture des liaisons hydrogène. Comme l'indique la figure (II.1), la masse volumique de l'ammoniac diminue fortement quand la température augmente : le nombre de liaisons hydrogène diminue, les molécules

deviennent plus libres et occupent un plus grand volume. La pression de vapeur de l'ammoniac liquide passe de 0,1 Atm. à -70°C à 8,5 Atm. à $+20^{\circ}\text{C}$. La diminution du coefficient de viscosité et de la tension superficielle de l'ammoniac (2) quand la température augmente traduit également la diminution des interactions entre les molécules de solvant.

Pour la solution K-NH_3 la plus diluée ($x_2 = 0,0104$), la variation de la masse volumique avec la température suit de très près celle de l'ammoniac (fig.(II.1). L'introduction d'un peu de métal provoque une cassure des liaisons hydrogène. La déviation positive par rapport à la loi de Raoult pour les solutions M-NH_3 diluées (46) montre bien que les molécules d'ammoniac sont plus libres que dans la solution idéale (fig.(II.5). A haute température (20°C), l'addition de potassium même en grande quantité n'entraîne qu'une faible variation de la masse volumique de la solution (fig. (II.2).

L'influence de la solvatation des ions sur la masse volumique des solutions M-NH_3 peut être mise en évidence en comparant les solutions des différents métaux alcalins. Cette comparaison ne peut être faite qu'à deux températures pour les solutions de lithium, de sodium et de potassium ; les valeurs utilisées dans la construction de la figure (II.7) sont tirées des articles de Johnson (47) et de Lo(42) pour le lithium et de Kraus (48) et Kikuchi (39) pour le sodium. A $-33,5^{\circ}\text{C}$ comme à 0°C , pour une même fraction molaire, les solutions de lithium sont moins denses que les solutions de sodium et de potassium. A $-33,5^{\circ}\text{C}$, la variation de la masse volumique de la solution par rapport à celle de l'ammoniac est très forte pour les solutions Li-NH_3 ; à 0°C , la variation est faible pour le potassium alors qu'elle est encore très marquée pour les solutions de lithium.

L'ordre Li, Na, K observé pour les masses volumiques des solutions M-NH_3 correspond à l'ordre généralement admis pour la solvatation ; les ions Li^+ sont plus solvatés que les ions Na^+ et K^+ (voir Ch. I).

Li^+ est un ion de petite taille ; le champ électrique, intense au voisinage de l'ion, crée une polarisation des molécules de solvant qui vont s'orienter autour de l'ion. L'ion Li^+ exerce donc une influence structurale d'organisation. L'expérience montre que la structure résultant de l'interaction des ions Li^+ et des électrons avec les molécules d'ammoniac est plus ouverte que celle qui existe dans le liquide pur. A -35°C , la solution saturée de lithium a une tension de vapeur pratiquement nulle (figure (II.6)) et il est impossible de séparer l'ammoniac du métal par distillation. Ceci implique une très forte interaction entre les ions Li^+ et les molécules d'ammoniac ; cette forte solvatation explique que pour les solutions Li-NH_3 à 0°C , la variation de la masse volumique avec la concentration est encore très forte.

Dans les solutions de sodium et de potassium, la solvation des ions sera moins prononcée. A -35°C , la tension de vapeur de la solution saturée de sodium n'est pas nulle ; l'ammoniac est encore relativement libre (fig.(II.6)). Dans une solution Na-NH_3 saturée à -35°C , on peut remplacer une partie de l'ammoniac (10%) par de la monométhylhydrazine sans provoquer un phénomène de démixtion ni modifier considérablement les propriétés de la solution (49). Les ions Na^+ et K^+ auront une influence assez faible sur la structure des molécules d'ammoniac (surtout à haute température). A 0°C , la masse volumique des solutions de potassium ne change que très peu avec la concentration.

Nous avons indiqué précédemment que, dans le domaine étudié, la structure des solutions M-NH_3 évoluait du type électrolytique à un type métallique. Les courbes qui donnent la masse volumique en fonction de la concentration ne montrent pas de particularités permettant de situer ces changements de structure. Par contre, l'étude du volume molaire apparent du métal (ou pour comparer les différents métaux, l'étude du volume d'excès) fait apparaître certaines caractéristiques.

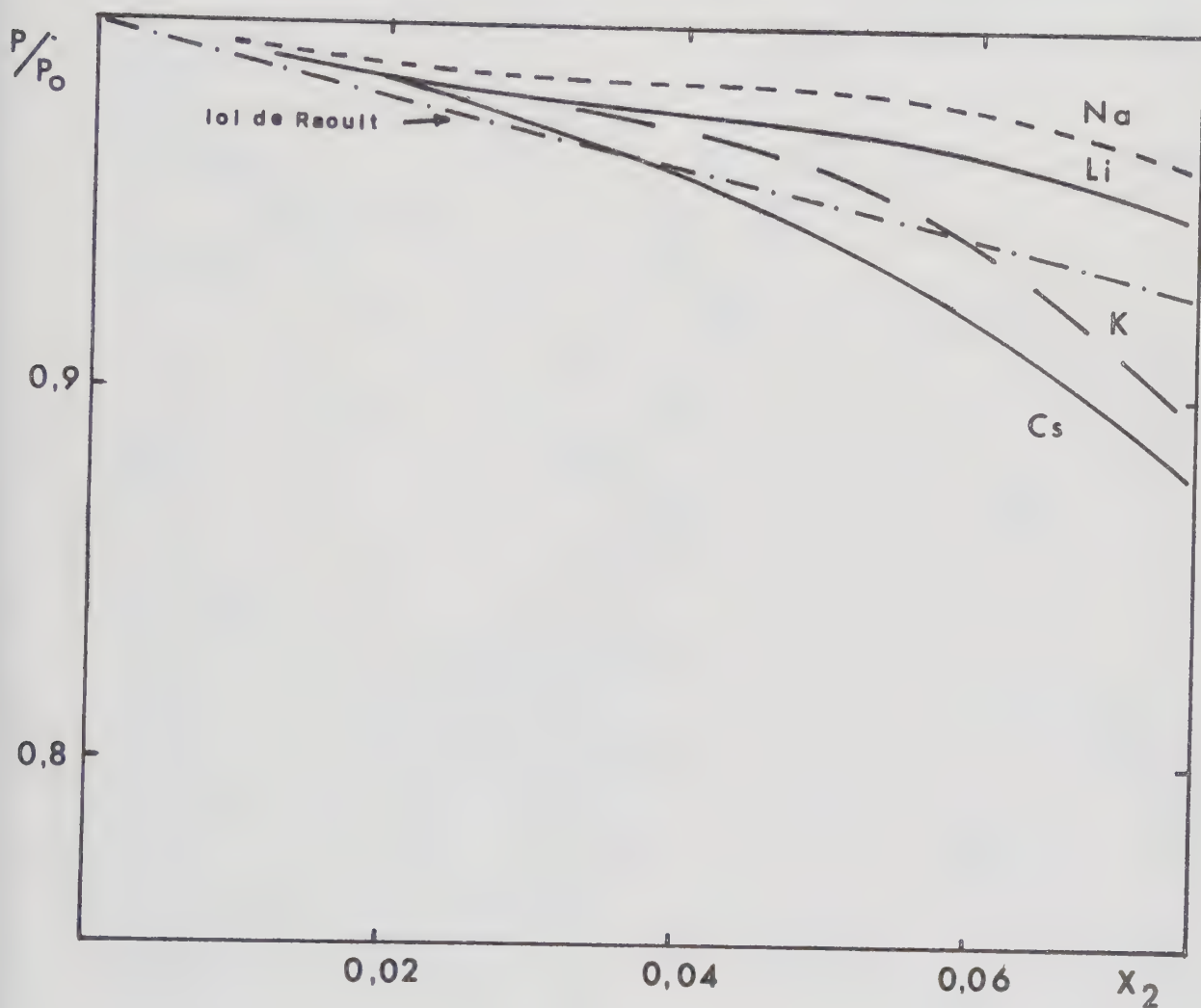


Fig.(II 5). Variation de la pression de vapeur des solutions métal-ammoniac à -35°C .

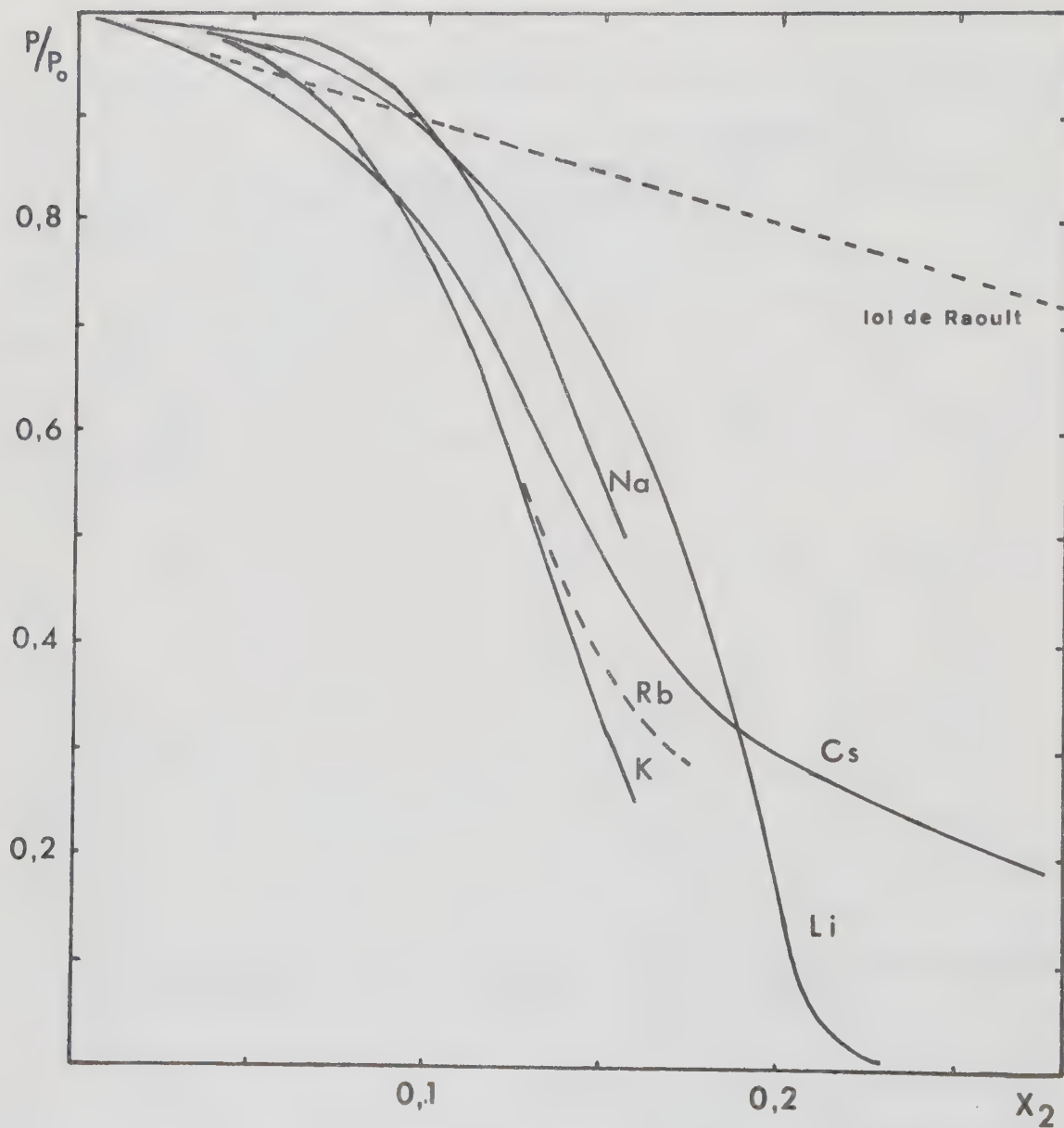


Fig.(II 6). Variation de la pression de vapeur des solutions métal-ammoniac à -35°C .

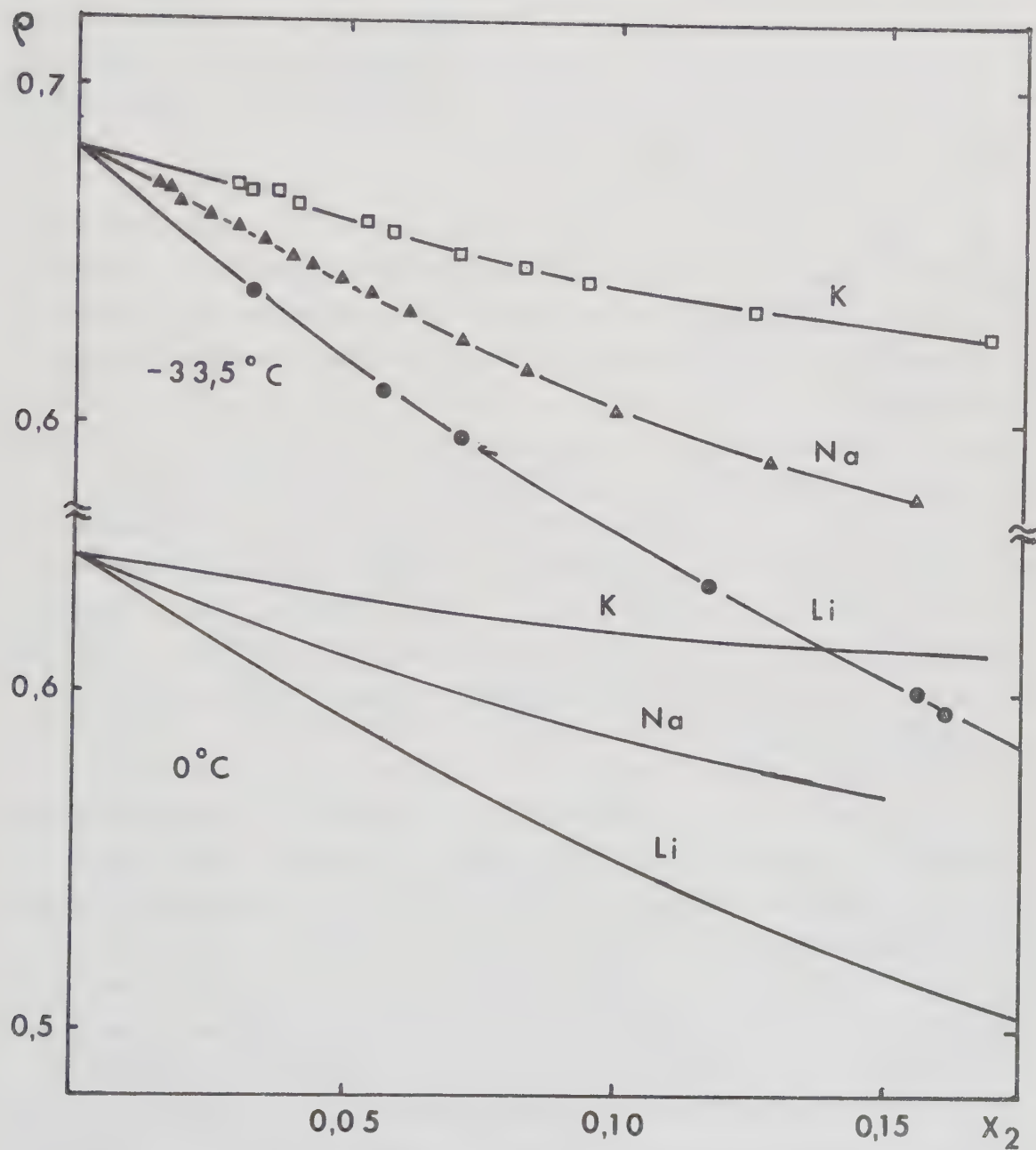


Fig.(II 7). Masse volumique des solutions de lithium, de sodium et de potassium à $-33,5^\circ\text{C}$ et 0°C .

Les quelques mesures précises de masse volumique que nous avons effectuées dans la région $x_2 = 0,01 - 0,02$ nous ont permis de combler les lacunes qui existaient entre les données antérieures et ont rendu possible l'étude de la variation de ϕ_v pour les solutions de potassium dans toute la gamme de concentration à -45°C et à -34°C . L'examen de la figure (II.4) montre qu'il faut distinguer trois domaines de concentration : $x_2 < 0,02$, x_2 compris entre 0,02 et 0,08 et $x_2 > 0,08$.

Pour les solutions diluées, $x_2 < 0,02$, le volume molaire apparent du potassium est constant. Dans ce domaine de concentration, la différence entre les volumes de la solution et de l'ammoniac est proportionnelle à la quantité de métal dissout. Cette augmentation de volume est due à l'effet du métal (cations et électrons) sur la structure de l'ammoniac et à la solvatation des ions. Pour ces concentrations, il n'y a pas assez de métal pour que toutes les molécules d'ammoniac soient impliquées dans le processus de solvatation. (Pour $x_2 = 0,01$, il y a dans la solution 100 molécules d'ammoniac par atome de métal). Ceci explique que les changements de structure et l'apparition de nouvelles espèces dans les solutions très diluées ne se traduisent pas par des variations importantes de ϕ_v .

A l'aide de la figure (II.4), en tenant compte des erreurs commises sur la détermination de ϕ_v , nous pouvons conclure que pour les solutions K-NH_3 à -45°C et -34°C , le volume molaire apparent du métal commence à croître de $x_2 = 0,02$. Pour cette concentration, toutes les molécules d'ammoniac sont vraisemblablement engagées dans la solvatation. Il semble (38) que cette concentration correspond au début de la bande de conduction : à partir de $x_2 = 0,02$, la délocalisation est provoquée par le manque de sites de localisation (solvatation). Cette concentration, $x_2 = 0,02$, correspond également pour les solutions K-NH_3 au début du domaine de démixtion à -78°C (50). Ce phénomène de démixtion se traduit par un point d'inflexion dans la courbe de pression de vapeur aux tempé-

ratures supérieures. Au dessus et aux abords de la température critique de démixtion, la solution est un mélange d'aggrégats instables de solution concentrée dans une solution diluée ; aux basses températures, les aggrégats se stabilisent, la solution se sépare en deux phases. Ces aggrégats sont constitués par un réseau d'ions entourés de plusieurs couches de solvation, réseau dans lequel les électrons sont délocalisés (36). On peut supposer que la solvation dans ces aggrégats donne à la solution une structure plus ouverte ; le volume molaire apparent du métal augmente à partir de $x_2 = 0,02$. Pour mieux comprendre les phénomènes qui se produisent pour ces concentrations, il serait intéressant de comparer les solutions des différents métaux à différentes températures ; les données sont trop fragmentaires pour le faire.

Le volume molaire apparent du potassium passe par un maximum pour une fraction molaire comprise entre 0,08 et 0,09 ; la position de ce maximum est indépendante de la température (Table (II.3) et figure (II.3)). Pour les solutions Na-NH₃, ϕ_v présente également un maximum pour cette concentration (figure (II.8)). Une fraction molaire comprise entre 0,08 et 0,09, correspond à des solutions contenant entre 10 et 12 molécules d'ammoniac par atome de métal. Les mesures d'effet Hall pour les solutions Li-NH₃ montrent qu'au delà de $x_2 = 0,08$, le nombre d'électrons libres est égal au nombre d'électrons de valence (51). Ces coïncidences nous laissent supposer que pour $x_2 = 0,08$, la solution est formée par un "réseau" d'ions entourés par deux couches de solvation ; tous les électrons sont délocalisés dans ce "réseau". La solution est un quasi-métal (38). Pour $x_2 > 0,08$, il n'y a plus assez d'ammoniac pour donner deux couches de solvation autour des ions. La taille des ions solvatés diminue, la masse volumique de la solution décroît moins rapidement ; ϕ_v décroît. Dans la solution saturée de potassium, il y a un peu plus de 5 molécules d'ammoniac par atome de métal, soit vraisemblablement une seule couche de solvation.

Nous avons noté précédemment que le volume molaire apparent du potassium ne variait pratiquement pas aux basses températures. Pour la solution de fraction molaire $x_2 = 0,0846$, située dans la région du maximum de ϕ_v , le volume molaire apparent commence à décroître vers -30°C ; pour cette température, l'énergie de l'interaction ion-dipôle devient comparable à l'énergie thermique. La diminution de ϕ_v au delà de -30°C peut s'interpréter par une désolvatation des ions.

Pour comparer les différents métaux, il est préférable d'utiliser le volume d'excès ΔV . Les quelques données de la littérature nous permettent de tracer la figure (II.8) pour -30°C . Comme le laissaient prévoir les mesures de masse volumique, le volume d'excès décroît dans l'ordre Li, Na, K, ordre qui correspond à celui de solvatation décroissante (Pour les solutions de césium à -50°C , ΔV augmente de 3 à $16\text{ cm}^3/\text{mole}$ pour x_2 variant de 0,03 à 0,014). Les données sont trop fragmentaires pour pousser plus loin la comparaison entre les différents métaux alcalins.

CONCLUSION

La variation, avec la température et la concentration, de la masse volumique des solutions M-NH_3 peut s'interpréter par l'influence des ions sur la structure de l'ammoniac (cassure des liaisons hydrogène et solvatation des ions). L'ordre Li, Na, K observé pour les masses volumiques et le volume d'excès est l'ordre de solvatation décroissante.

Pour les solutions K-NH_3 , les variations du volume molaire apparent du métal dans une grande gamme de concentrations nous permettent de préciser les changements de structure des solutions. Le volume molaire apparent, constant pour les solutions très diluées, commence à croître à partir de $x_2 = 0,02$; pour cette concentration, on peut considérer que toutes les molécules d'ammoniac sont engagées dans la solvatation. Cette concentration coïncide avec le début de la démixtion aux températures plus basses. ϕ_v est maximum pour

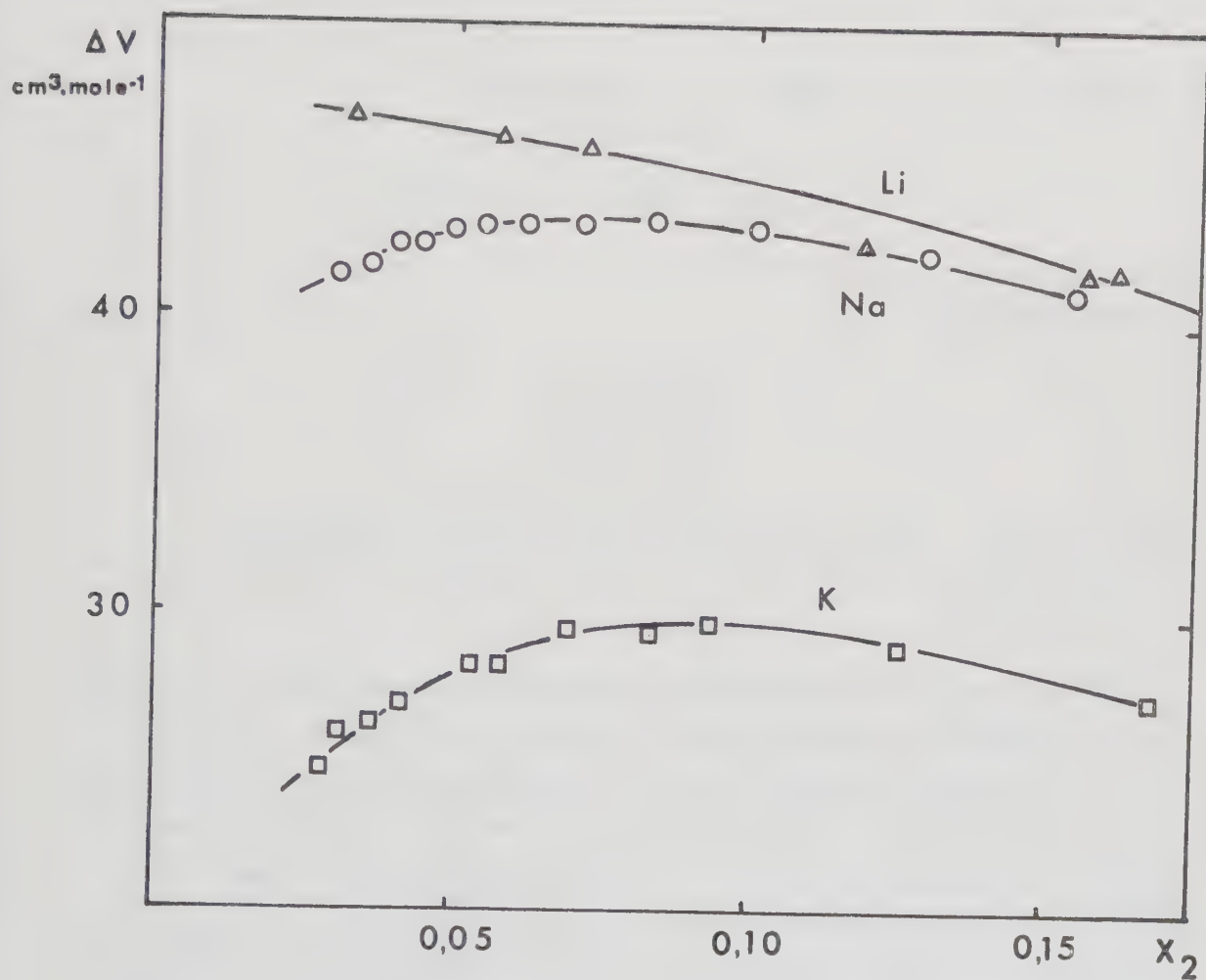


Fig.(II 8). Variation du volume d'excès dans les solutions métal-ammoniac vers $-33,5^\circ\text{C}$.

$x_2 = 0,08$; la solution est alors constituée par un "réseau" d'ions entourés par deux couches de solvatation, les électrons sont délocalisés dans ce "réseau".

II. COEFFICIENT DE TEMPERATURE DE LA CONDUCTIBILITE

Le coefficient de température γ de la conductibilité électrique, σ , est défini par la relation :

$$\gamma_T = \frac{1}{\sigma_T} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_T = \left(\frac{d \ln \sigma}{dT} \right)_T$$

Il est aussi égal à :

$$\gamma_T = - \left(\frac{d \ln R}{dT} \right)_T$$

puisque σ est inversement proportionnel à la résistance R de la solution. Comme Kraus (53), nous exprimerons ce coefficient en pour cent par degré.

Pour les solutions métal-ammoniac, ce coefficient, constant pour les faibles concentrations, commence à croître à partir de $x_2 = 0,01$ et passe par un maximum pour une fraction molaire comprise entre 0,02 et 0,03 (53-55). Cette augmentation et ce maximum s'interprètent par le passage progressif à une conduction par bande. Il est donc intéressant de déterminer à quelle concentration la bande de conduction commence à se former et quelle influence ont la température et la nature du métal alcalin sur cette concentration.

Les coefficients de température donnés par Kraus (53-54) et Frappé (55) ont été mesurés à molalité constante. Il est plus logique de le définir à concentration molaire constante, car les mesures de conductibilité n'ont de sens que rapportées à la concentration molaire (nombre de porteurs par litre ou cm^3 de solution). A cause des fortes variations de la masse volumique des solutions

avec la concentration et la température, le coefficient de température à concentration constante, $\gamma_{T,c}$, sera différent du coefficient de température apparent (à fraction molaire constante), γ_{T,x_2} . Nous effectuerons ce calcul pour les solutions de sodium.

CONDUCTIBILITE SPECIFIQUE DES SOLUTIONS METAL-AMMONIAC.

Les figures (II.9) et (II.10) rassemblent les résultats de Kraus à $-33,5^{\circ}\text{C}$ pour les solutions de sodium et de potassium(4). Sur ces graphiques on remarque qu'au delà de $x_2 = 0,01$, la conductibilité croît rapidement.

A cause de cette forte variation, une légère décomposition des solutions se traduit par une diminution sensible de la conductibilité. C'est pourquoi nous avons été amenés à utiliser une cellule sans électrodes pour minimiser la décomposition. La description de la cellule est faite au Chapitre IV.

Nos résultats sont reportés dans les Tables (II.4) et (II.5) et sur les figures (II.11) et (II.12). Pour les solutions de sodium, nos mesures concordent avec celles de Kraus(4) à $-33,5^{\circ}\text{C}$. Par contre, pour les solutions de potassium de fraction molaire supérieure à 0,01, nous ne retrouvons pas les valeurs données par Kraus. Dans la région $0,01 < x_2 < 0,02$, cet auteur ne donne que deux points expérimentaux relativement discordants.

Cette différence ne peut pas être imputée à notre méthode de mesure, car dans la zone étudiée les solutions de sodium et de potassium ont des conductibilités voisines, et nous avons utilisé les mêmes cellules et le même appareillage. Dans les manipulations, nous avons vérifié l'absence de décomposition en faisant les mesures en montant et en baissant la température.

Nous devons donc mettre en doute les conductibilités données par Kraus pour les solutions de potassium dans la gamme $0,01 < x_2 < 0,03$. Nous verrons plus loin que ceci entraîne également un écart dans les coefficients de température de la conductibilité des solutions de potassium.

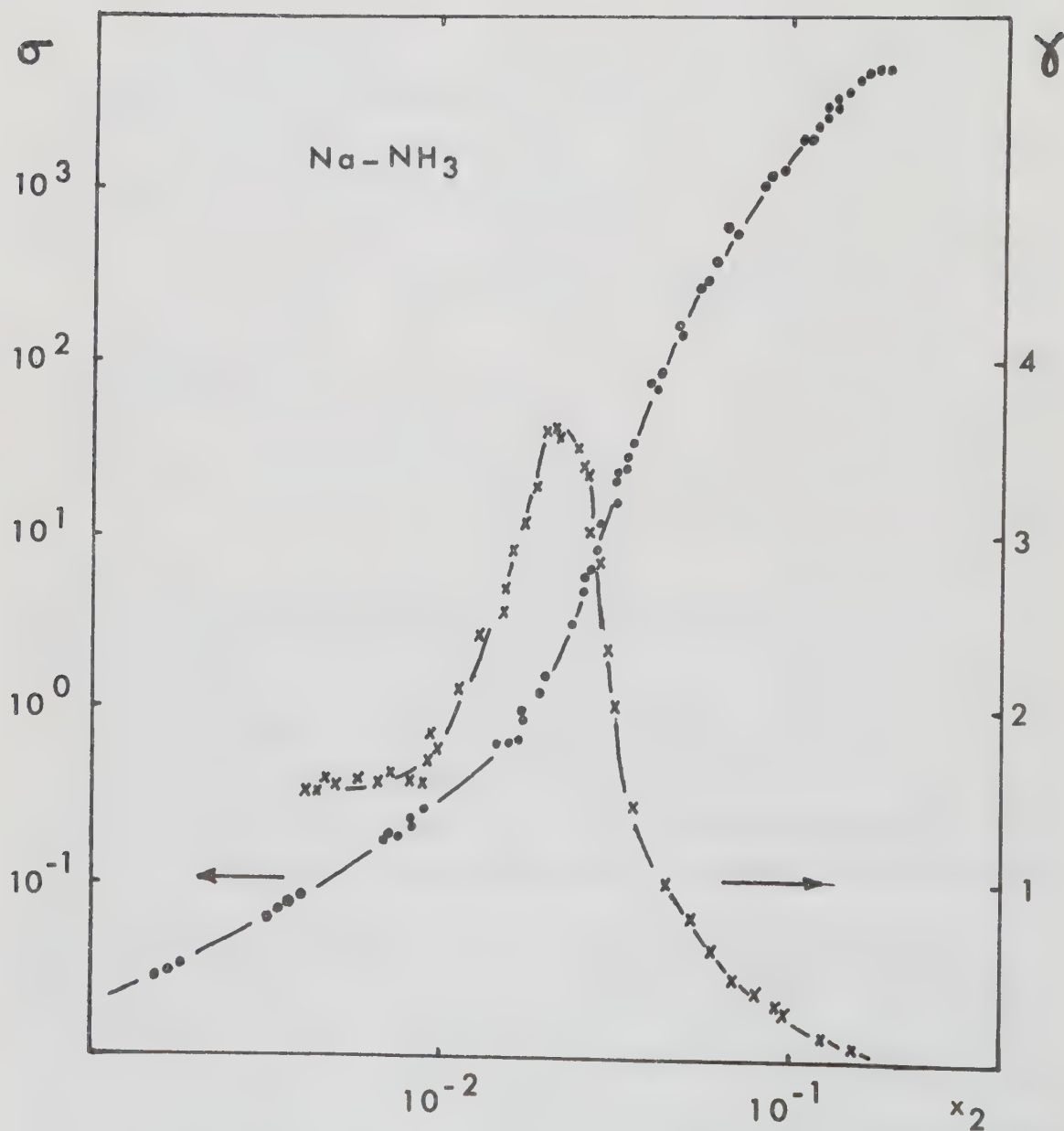


Fig.(II 9). Conductibilité spécifique et coefficient de température de la conductibilité des solutions Na-NH₃ à -33,5°C (données de Kraus). σ exprimé en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, γ en pour cent par degré.

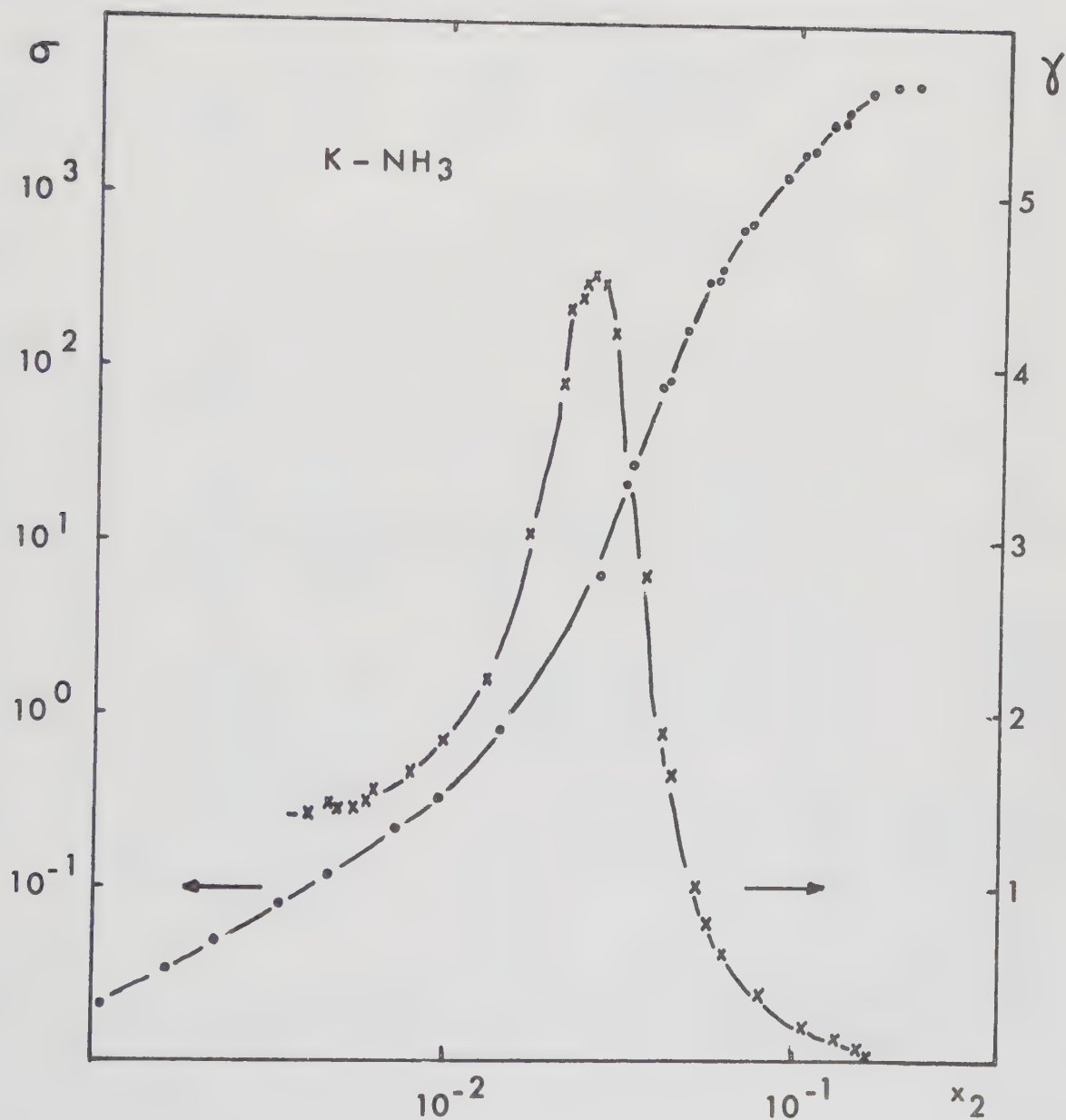


Fig.(II 10). Conductibilité spécifique et coefficient de température de la conductibilité des solutions K-NH_3 à $-33,5^\circ\text{C}$ (données de Kraus). σ exprimé en $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, γ en pour cent par degré.

$\frac{x_2}{T(^{\circ}C)}$	0.00560	0.00621	0.00700	0.00728	0.00818	0.0100	0.0105	0.0153	0.0178
-65		0.0916	0.109						
-60		0.102	0.118	0.148					
-55		0.111	0.128	0.161					
-50		0.120	0.138	0.175					
-45	0.115	0.129	0.149	0.161	0.189	0.253	0.332	0.530	0.761
-40	0.123	0.140	0.162	0.181	0.205	0.275	0.364	0.593	0.838
-35	0.131	0.151	0.175	0.196	0.223	0.300	0.400	0.670	1.00
-33.5	0.134	0.155	0.180	0.201	0.229	0.309	0.413	0.696	1.05
-30	0.140	0.163	0.190	0.212	0.243	0.330	0.442		
-25				0.290			0.491		

TABLE (II.4)

Conductibilité spécifique des solutions $Na-NH_3$.

$\frac{x_2}{T (^{\circ}C)}$	0.00570	0.00638	0.00686	0.00716	0.00820	0.00989	0.0151	0.0122
-75 °C						0.147		
-70	0.0907	0.104	0.102	0.120	0.142	0.160		
-65	0.0989	0.113	0.111	0.130	0.154	0.175		0.253
-60	0.106	0.122	0.121	0.140	0.167	0.190		0.277
-55	0.115	0.131	0.130	0.152	0.183		0.421	
-50	0.123	0.141	0.140	0.163	0.194			
-45	0.134	0.152		0.175	0.210			
-40	0.143	0.163		0.188	0.226			
-35	0.154	0.175		0.204	0.245			0.425
-33.5	0.158	0.179		0.209	0.250			0.437
-30	0.170	0.188		0.220	0.264			
-25				0.239	0.287			

TABLE (II.5)

Conductibilité spécifique des solutions K-NH₃.

$\begin{array}{c} X_2 \\ \diagdown \\ T \end{array}$	0.0134	0.0136	0.01508	0.0168	0.0194
-75°C		0.251	0.270	0.302	0.336
-70		0.280	0.297		
-65		0.280	0.297		
-65		0.304			
-60	0.314	0.332		0.410	
-55	0.334	0.359		0.451	0.568
-50					
-45					
-40	0.445		0.530		
-35	0.488		0.583	0.675	0.896
-33.5	0.501		0.600	0.696	0.928
-30					

TABLE (II.5) suite

Conductibilité spécifique des solutions $K-NH_3$.

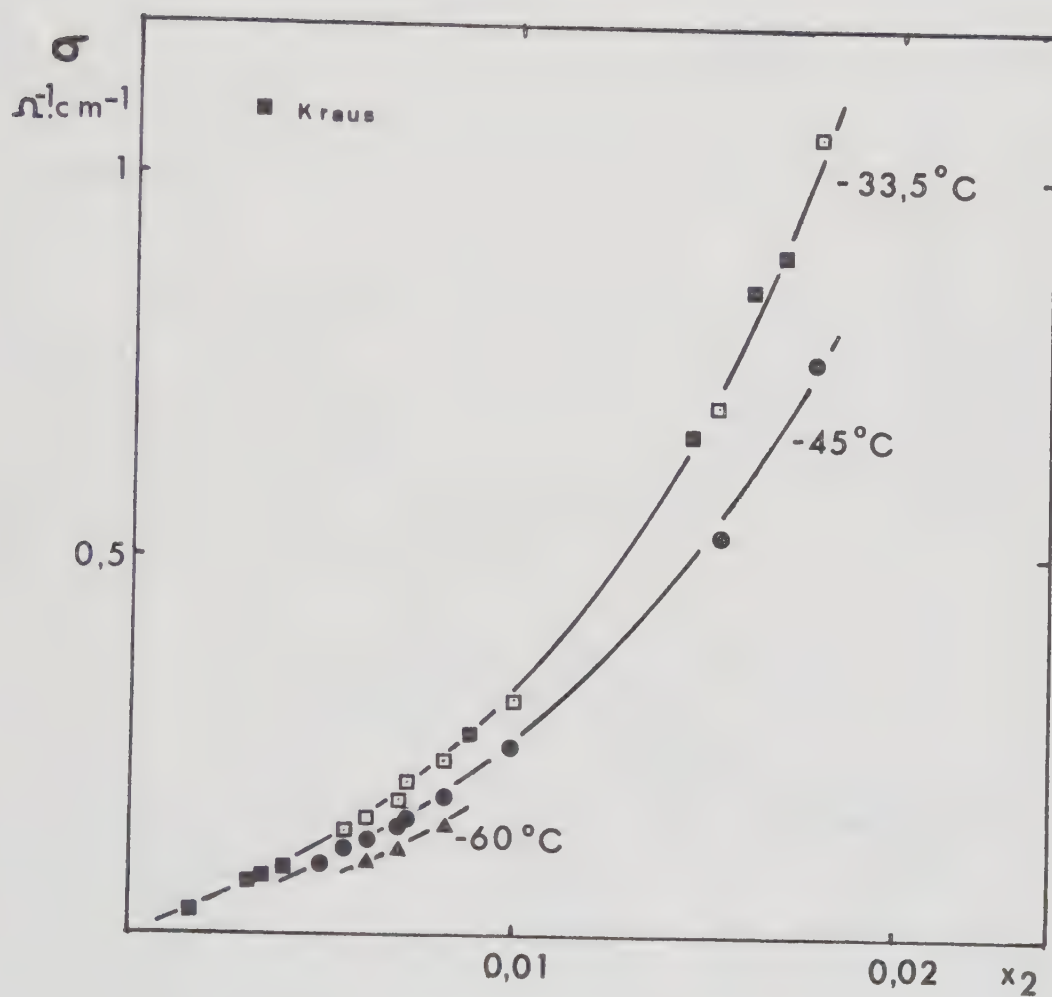


Fig.(II 11). Conductibilité spécifique des solutions Na-NH₃

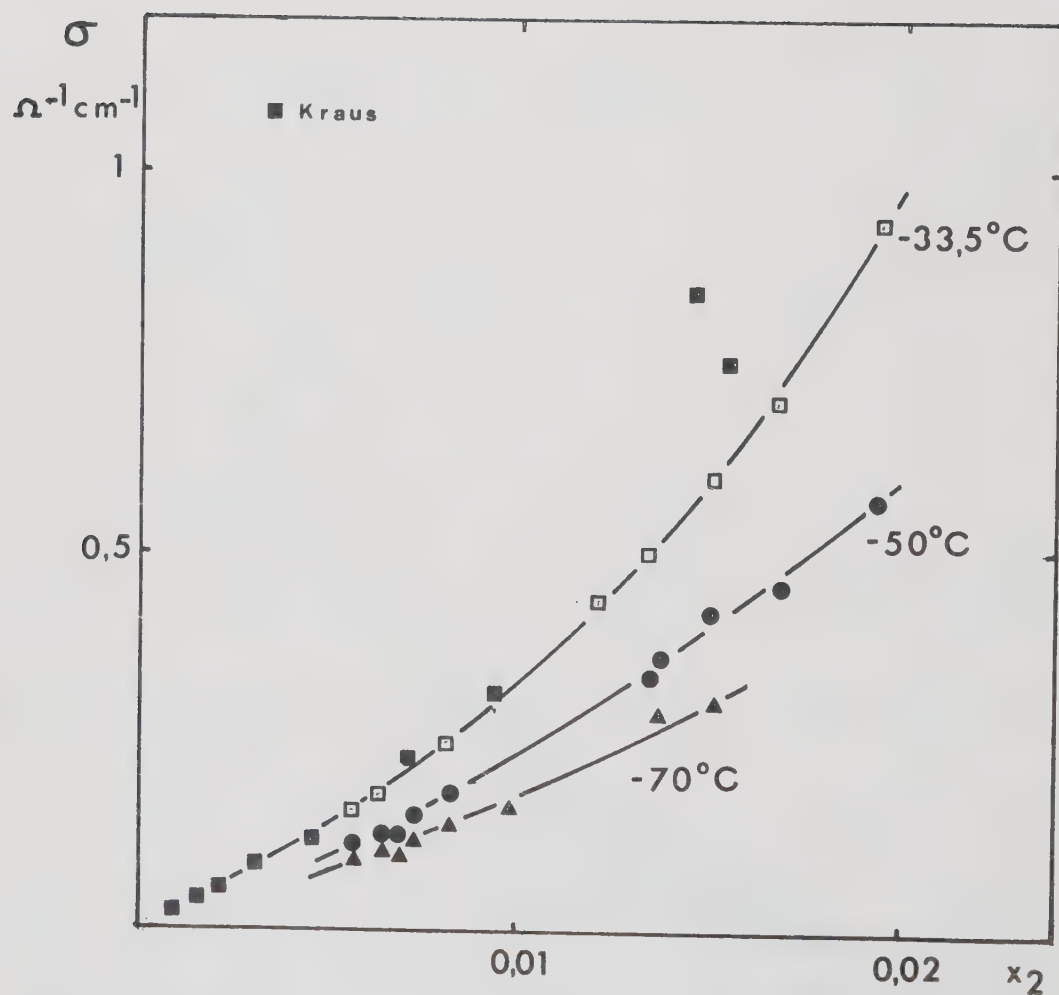


Fig.(II 12). Conductibilité spécifique des solutions K-NH₃

COEFFICIENT DE TEMPERATURE APPARENT

Nous avons mesuré la résistance R des solutions tous les deux degrés. Le coefficient de température apparent, γ_{T,x_2} , est donné par la pente moyenne de la courbe $\ln R = f(T)$ dans l'intervalle $\pm 5^\circ\text{C}$ autour de la température considérée. Puisque γ_{T,x_2} est une propriété différentielle, l'incertitude sur la valeur γ est nettement supérieure à l'erreur commise sur la mesure de la résistance. Compte tenu d'une erreur $\pm 0,5\%$, sur R , γ_T est estimée à $\pm 2\%$ pour $\gamma \neq 1,5$ pour cent par degré et $\pm 1\%$ pour $\gamma \neq 3$ pour cent par degré.

Le coefficient de température apparent des solutions Na-NH_3 est donné dans la Table (II.6) et comparé aux résultats de Kraus (53) à $-33,5^\circ\text{C}$ dans la figure (II.13). Nos résultats recoupent les résultats antérieurs. Les écarts observés s'expliquent par la définition légèrement différente adoptée par Kraus pour le coefficient de température :

$$\gamma = - \frac{1}{R_{-33,5}} \cdot \frac{R_{-40} - R_{-33,2}}{(-40^\circ\text{C}) - (-33,2^\circ\text{C})}$$

A -45°C , le coefficient de température est légèrement inférieur au coefficient à $-33,5^\circ\text{C}$.

Pour les solutions de potassium, nos résultats sont nettement différents de ceux de Kraus (54) (Table (II.7) et figure (II.14)). Cet écart n'est pas étonnant, car, pour ces mesures de coefficient de température, Kraus a utilisé la courbe conductibilité-concentration pour déterminer la concentration des solutions.

Le coefficient de température apparent des solutions de potassium croît donc moins rapidement que celui des solutions de sodium.

x_2	T(°C)	-65	-60	-55	-50	-45	-40	-35	-30	-25
0.00474				1.64		1.42	1.43	1.47		
0.00360						1.37	1.37	1.37	1.45	
0.00621		1.67	1.64	1.62		1.56	1.55	1.50	1.55	
0.00646				1.60	1.53	1.50	1.48	1.52		
0.00700		1.64	1.60	1.58	1.55	1.56	1.56	1.64		
0.00728						1.51	1.54	1.58	1.60	1.60
0.00818		1.72	1.72	1.64	1.57	1.59	1.67	1.71	1.74	
0.00845					1.58	1.58		1.66		
0.0100					1.72	1.74	1.76	1.83	1.90	
0.00105						1.75	1.75	1.92	1.99	2.07
0.0153						2.28	2.36	2.44		
0.0178						2.74	2.78	2.82		

TABLE (II.6)

Coefficient de température apparent de la conductibilité des solutions Na-NH₃.
(γ_{T,x_2} exprimé en pour cent par degré).

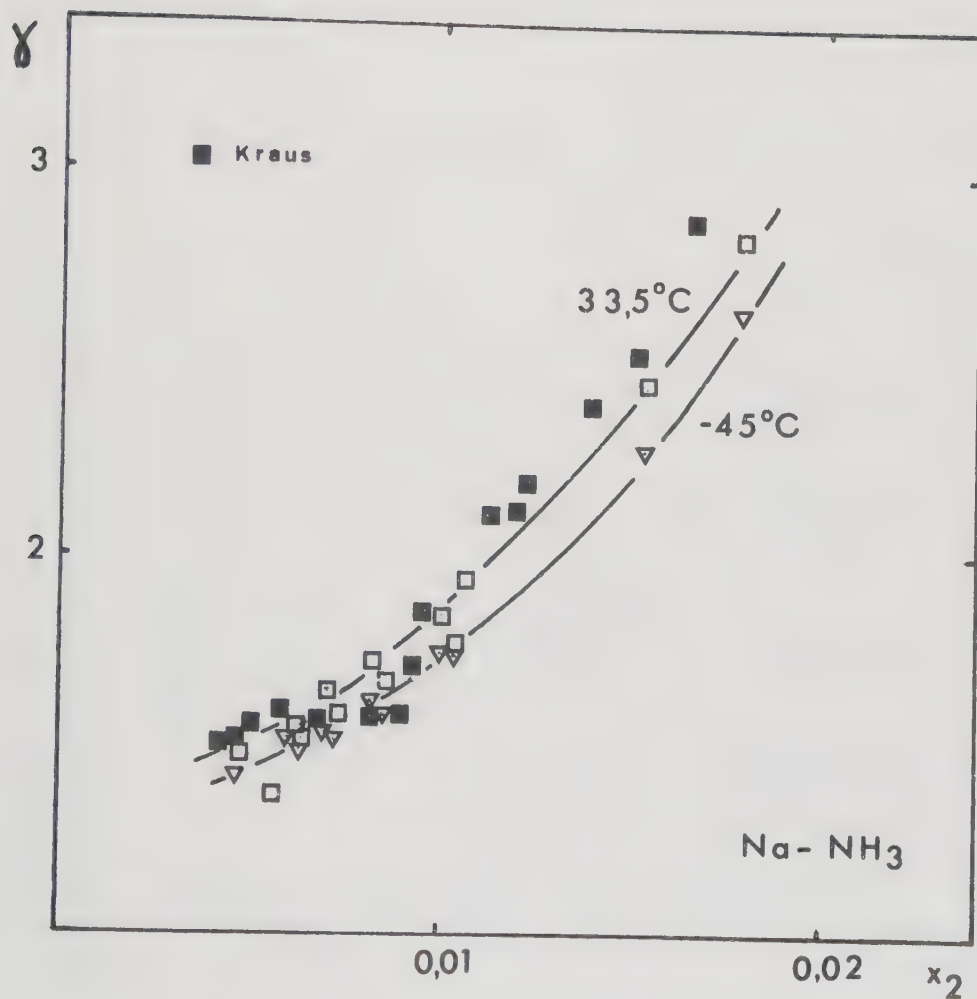


Fig.(II 13). Coefficient de température apparent de la conductibilité des solutions Na-NH₃. γ exprimé en pour cent par degré.

x_2	-75	-70	-65	-60	-55	-50	-45	-40	-35	-30	-25
0.00570		1.64	1.59	1.55	1.48	1.44	1.41	1.40	1.46		
0.00638		1.62	1.57	1.52	1.47	1.45	1.40	1.44	1.45	1.47	
0.00657	1.74			1.45	1.45	1.45		1.66			
0.00686	1.88	1.73	1.60	1.55	1.48	1.46	1.46				
0.00716		1.67	1.61	1.58	1.53	1.49	1.45	1.45	1.51	1.52	
0.00820		1.70	1.65	1.58	1.51	1.50	1.52	1.58	1.57	1.60	1.68
0.00989	1.82	1.78	1.73	1.67							
0.0122		1.75	1.73		1.68	1.68		1.70	1.73		
0.0134					1.69		1.79		1.82		
0.0136	1.94	1.88	1.86	1.69	1.71						
0.0151	1.94	1.94							1.88		
0.0168	2.01		2.04		1.90		1.86		2.04		
0.0194	2.10				2.12		2.20		2.36		

TABLE (II.7)

Coefficient de température apparent de la conductibilité des solutions $K-NH_3$ (γ_{T,x_2} exprimé en pour cent par degré).

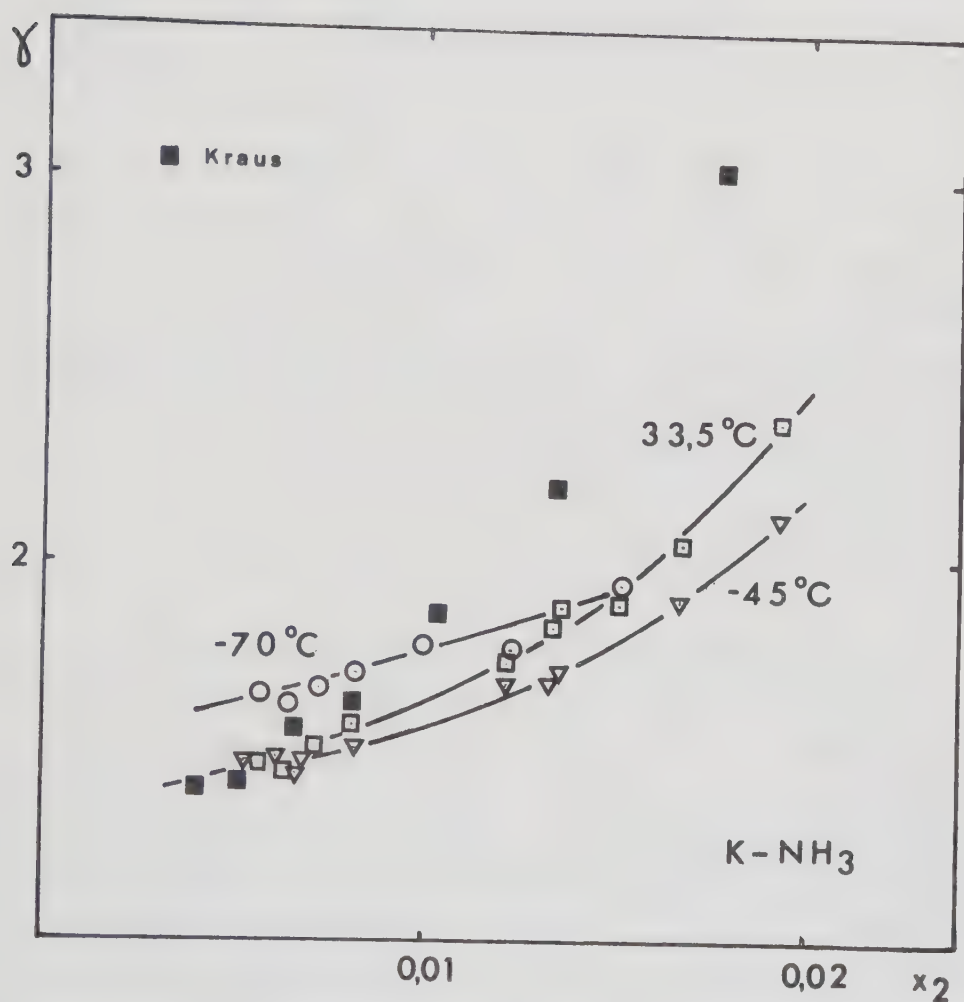


Fig.(II 14). Coefficient de température apparent de la conductibilité des solutions $K-NH_3$. γ exprimé en pour cent par degré.

Il faut noter que pour les solutions $K-NH_3$ le coefficient apparent passe par un minimum vers $-50^\circ C$.

COEFFICIENT DE TEMPERATURE A CONCENTRATION CONSTANTE

Si l'on veut comparer les variations de la conductibilité et de son coefficient de température en fonction de la température, il faut le faire en considérant des solutions de même concentration molaire. Pour les solutions métal-ammoniac, deux effets influent sur la concentration quand la température augmente. La pression de vapeur croît, ce qui se traduit par une vaporisation d'ammoniac, donc par une diminution de la concentration ; en même temps, la masse volumique de la solution décroît, ce qui diminue la concentration. L'influence relative de ces deux facteurs ne peut être établie de façon absolue, car tous deux varient fortement avec la température et la fraction molaire de la solution ; de plus, la vaporisation d'ammoniac dépend du volume libre au dessus de la solution.

Méthode de calcul. - L'obtention du coefficient de température à concentration molaire constante, $\chi_{T,c}$, à partir des données de l'expérience ($R = f(T)$) nécessite plusieurs étapes. Pour chaque solution, il faut calculer $\sigma = f(T)$ par l'intermédiaire de la constante de cellule et $c = f(T)$ en tenant compte de la masse volumique et de la pression de vapeur. Il faut ensuite tracer le graphique $\ln \sigma = f(c)$ avec la température comme paramètre, et à l'aide de cet abaque tracer $\ln \sigma = f(T)$ pour une concentration donnée ; la pente de cette courbe donne le coefficient de température vrai.

Il est évident que l'on perd de la précision dans les différentes étapes du calcul (construction de graphiques, lectures sur des abaques). Pour éviter d'introduire dans les calculs l'erreur sur la constante de cellule (voir partie expérimentale) nous n'avons calculé le coefficient de température vrai que pour les solutions de sodium qui ont été mesurées avec la même cellule. La résistance des solutions est mesurée à mieux que 0,5% ; nous estimons que le

coefficient de température vrai est connu à $\pm 5\%$ pour $\delta \neq 1,8$ pour cent par degré et à $\pm 3\%$ pour $\delta \neq 3$ pour cent par degré.

Calcul de la concentration. - Le dosage de la solution nous donne le poids total de métal, P_M , et le poids total d'ammoniac, P_{NH_3} , contenus dans la cellule de volume total V_T . En prenant les indices s et g pour la solution et pour le gaz, nous pouvons écrire :

$$P_{NH_3} = P_s + P_g - P_M$$

$$V_T = V_s + V_g$$

et en tenant compte des masses volumiques de la solution et du gaz :

$$P_{NH_3} = V_s (\rho_s - \rho_g) + V_T - P_M$$

Le volume de la solution est donc donné par la relation :

$$V_s = \frac{P_{NH_3} + P_M - V_T \rho_g}{\rho_s - \rho_g}$$

Pour les solutions $Na-NH_3$, la variation de la masse volumique en fonction de la fraction molaire peut être assimilée à une droite pour $x_2 < 0,03$ à $-45^\circ C$ (56) et $-33,8^\circ C$ (41) ; ceci permet des extrapolations faciles et peu erronées. Pour des fractions molaires inférieures à 0,02, la pression de vapeur est peu différente de celle de l'ammoniac pur (46,48,57) (fig.(II.5). La masse volumique du gaz est calculée par la loi des gaz parfaits à la température moyenne du gaz estimée à $0^\circ C$.

Dans les conditions de l'expérience, températures relativement basses et volume gazeux peu important, la quantité d'ammoniac vaporisée est peu importante ; la fraction molaire reste sensiblement constante. La variation de la concentration dépend donc

essentiellement de la masse volumique.

Coefficient de température vrai, $\gamma_{T,c}$. - A température constante, la résistance des solutions métal-ammoniac diminue quand la concentration molaire augmente. Pour une solution donnée, la concentration molaire à -50°C sera plus grande qu'à -30°C . A la concentration moyenne, correspondant à -40°C , la résistance à -50°C sera plus grande que la résistance mesurée ; inversement, à -30°C , la résistance sera plus faible que la résistance mesurée. Le coefficient de température à concentration constante, sera donc supérieur au coefficient apparent.

Le résultat des calculs est donné dans la table (II.8).

$\gamma_{T,c}$ est nettement supérieur à γ_{T,x_2} ; la différence entre les deux coefficients est supérieure à la limite d'erreur. Les coefficients vrais sont les mêmes à -45°C et -35°C jusque $c \neq 0,5\text{M}$ et diffèrent au delà.

C (moles/l)	Coefficient de température apparent		Coefficient de température à concentration constante	
	γ_{T,x_2}		$\gamma_{T,c}$	
	-45°C	-35°C	-45°C	-35°C
0,246	1,55%	1,55%	1,75%	1,75%
0,282	1,56	1,64	1,81	1,81
0,328	1,59	1,71	1,88	1,88
0,402	1,74	1,83	2,05	2,05
0,602	2,28	2,44	2,60	2,80
0,704	2,74	2,82	3,01	3,31

Table (II.8)

Coefficient de température apparent et coefficient vrai de la conductibilité des solutions Na-NH_3
(γ exprimé en pour cent par degré).

DISCUSSION

Pour les faibles concentrations, le coefficient de température de la conductibilité ne dépend pas de la température. Nous avons vu au Chapitre I que la conductibilité équivalente des solutions diluées est une fonction complexe de la température et de propriétés telles que la constante diélectrique et la viscosité de la solution qui sont des fonctions non explicites de la température. On ne peut donc calculer théoriquement le coefficient de température. La valeur de ce coefficient pour les solutions diluées,

$\gamma_{T, \bar{x}_2} \neq 1,5$ pour cent par degré, est du même ordre de grandeur que dans le cas des solutions d'électrolytes ($\gamma \neq 2$ pour cent par degré) et correspond sensiblement au coefficient de température de la viscosité de l'ammoniac liquide.

Pour les solutions saturées de sodium et de potassium, le coefficient de température est voisin de zéro mais reste positif (il est négatif pour les métaux liquides). Le coefficient des solutions de lithium et de césium (plus concentrées) devient négatif pour $x_2 = 0,18$ et $x_2 = 0,3$ respectivement. Ces solutions se comportent donc de ce point de vue comme des métaux liquides(58).

Le passage entre ces deux types de structure est complexe comme le montre la variation du coefficient de température dans la région de concentration intermédiaire (fig.(II.9) et (II.10)). Les variations du coefficient de température dans cette région ont été interprétées par l'existence d'aggrégats de solution concentrée qui apparaissent à partir de $x_2 = 0,01$ (38).

Une augmentation de température diminue le nombre d'aggrégats et augmente ainsi la concentration et la conductibilité de la masse de la solution, γ augmente. Au delà de $x_2 = 0,02$, le mécanisme de transport dans les aggrégats devient prépondérant (σ commence à croître rapidement avec la concentration) ; une élévation de température diminue la contribution des aggrégats à la conductibilité ; le coefficient de température diminue.

La théorie des agrégats a été proposée pour interpréter le phénomène de démixtion liquide-liquide. Les agrégats, instables au dessus de la température critique de démixtion, se stabilisent à basse température ; l'énergie thermique est alors inférieure aux forces de cohésion, la solution se sépare en deux phases. Par conséquent, plus la température de la solution sera éloignée de la température de la démixtion, plus le nombre (ou la taille) des agrégats sera petit et plus l'influence d'une augmentation de température modifiera peu la structure de la solution. Le coefficient de température à -35°C est moins élevé pour les solutions de potassium que pour les solutions de sodium ; les températures critiques de démixtions sont respectivement -70°C et $-41,6^{\circ}\text{C}$. A -70°C , le coefficient de température des solutions de potassium varie peu avec la concentration ; à cette température, les agrégats sont stables, et la température a peu d'effets sur la conductibilité.

Dans la comparaison des solutions de potassium et de sodium, il faut également tenir compte de l'étendue du domaine de démixtion. A -75°C , le début de la démixtion se situe vers $x_2 = 0,008$ pour le sodium et vers $x_2 = 0,02$ pour le potassium (50). Ces concentrations sont aussi sensiblement celles des débuts de la croissance rapide de la conductibilité et du coefficient de température. Nous avons vu précédemment que pour les solutions de potassium ϕ_V se met à croître vers $x_2 = 0,02$. Il faut également signaler l'applatissage observé entre $x_2 = 0,02$ et $0,03$ dans la variation du pouvoir thermoélectrique des solutions de potassium (59). Pour le sodium, cet applatissage commencerait vers $x_2 = 0,01$ (60). Pour ces solutions de sodium, les coefficients de température vrai, $\gamma_{T,c}$, à -45°C et -35°C deviennent différents au delà de $c \neq 0,5\text{M}$ ($x_2 \neq 0,01$).

La transition non métal-métal, dans le domaine de concentrations intermédiaires, est essentiellement due aux interactions électrons-électrons. Il faut cependant nuancer cette affirmation en tenant compte de la nature du métal en solution et de sa solvation ; le phénomène de démixtion le montre clairement. La sol-

vatation des ions alcalins doit jouer un rôle important dans la transition non métal-métal.

Si l'apparition d'une bande de conduction dans les solutions métal-ammoniac est provoquée par le manque de sites de localisation (suite à la solvatation des molécules d'ammoniac par les cations)(38) le début de la transition doit varier avec le métal alcalin. De nombreuses propriétés traduisent en effet une solvatation différente des ions alcalins (mobilité ionique à dilution infinie, pression de vapeur, $\Delta V...$) ; la solvatation diminue de Li à Cs. Il faut alors s'attendre à ce que la transition commence à une concentration d'autant plus faible que la solvatation sera plus importante. C'est ce que l'on observe pour les solutions de sodium et de potassium. Il faut noter que le domaine de démixtion des solutions de lithium est situé entre ceux des solutions de sodium et de potassium ; la transition non métal-métal débute-rait pour $0,01 < x_2 < 0,02$. Pour expliquer cette particularité, on peut admettre que les molécules d'ammoniac qui solvatent les ions Li^+ sont moins nombreuses que pour Na^+ et K^+ (à cause de la petite taille de l'ion) bien que plus fortement liées. Pour les solutions de césium, qui ne présentent pas de démixtion et dans lesquelles les ions métalliques sont peu solvatés, la transition devrait commencer pour des concentrations plus élevées.

De même, en solutions plus concentrées, la fin de la transition, caractérisée par la présence de tous les électrons dans une bande de conduction et l'existence d'un "réseau" d'ions solvatés, doit également dépendre de la nature du métal alcalin.

Il serait donc intéressant de pouvoir comparer les coefficients de température de la conductibilité, les volumes d'excès et le pouvoir thermoélectrique des solutions des cinq métaux alcalins dans le domaine $0,01 < x_2 < 0,08$.

CONCLUSION

Nous avons mesuré la conductibilité et le coefficient de température de la conductibilité des solutions de sodium et de potassium. D'après ces mesures, on peut situer respectivement à $x_2 = 0,01$ et $x_2 = 0,02$ les débuts des changements de structure des solutions de sodium et de potassium. Ces concentrations coïncident avec le début du phénomène de démixtion liquide-liquide aux basses températures.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Dans la région de concentrations intermédiaires, les solutions métal-ammoniac présentent une transition non métal-métal. Pour les solutions de potassium, la transition débute vers $x_2 = 0,02$ (volume molaire apparent du métal et coefficient de température de la conductibilité) ; pour les solutions de sodium, elle se produit à concentration plus faible, $x_2 = 0,01$. Ces concentrations correspondent au début du phénomène de démixtion aux basses températures.

Ces différences peuvent s'interpréter par une solvatation différente des ions alcalins par les molécules d'ammoniac. Il serait intéressant, pour vérifier cette hypothèse, de compléter les données expérimentales pour les solutions de lithium et de césium, solutions dans lesquelles la solvatation sera très différente.

CHAPITRE III

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE L'ELECTRON EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC.. STABILITE DE L'ELECTRON DANS L'EAU ET L'AMMONIAC.

Dans la première partie de ce chapitre, nous utiliserons les données de la littérature pour calculer les grandeurs thermodynamiques de l'électron en solution dans l'ammoniac à -35°C . Les calculs conduisent à une valeur très positive de l'entropie standard absolue de l'électron solvaté. Une telle valeur traduit par elle-même une grande stabilité de l'électron dans l'ammoniac.

Les grandeurs thermodynamiques standard de l'électron nous permettent de construire les diagrammes de stabilité des électrons dans l'eau et dans l'ammoniac. Ces diagrammes montrent que les électrons sont thermodynamiquement instables dans l'eau et dans l'ammoniac. Cependant, les études de cinétique de décomposition montrent que, dans l'ammoniac, on peut obtenir des solutions relativement stables. Nous proposons d'interpréter cette stabilité par une entropie d'activation très négative, reliée à la grande entropie de l'électron solvaté.

I. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE L'ELECTRON EN SOLUTION DANS L'AMMONIAC

Le calcul des grandeurs thermodynamiques des électrons en solution dans l'ammoniac a été fait à 25°C et publié par Jolly (61). Il est intéressant de le refaire à -35°C pour deux raisons. D'abord, une grande partie des résultats expérimentaux a été obtenue à -35°C, température voisine du point d'ébullition de l'ammoniac. Ensuite, certaines propriétés varient beaucoup entre 25°C et -35°C. Il sera également intéressant de comparer les grandeurs thermodynamiques de l'électron solvaté dans l'ammoniac à celles de l'électron solvaté dans l'eau.

Pour ce calcul thermodynamique, nous supposerons que la dissolution d'un métal alcalin, M, dans l'ammoniac se traduit par une dissociation totale du métal en ions positifs et en électrons solvatés.



(l'indice am représente l'ammoniac de solvatation). De plus nous calculerons des grandeurs standard ; pour les solutions, l'état standard est l'état idéal hypothétique molal. Les grandeurs calculées ne seront exactes que si les deux conditions mentionnées sont remplies. Nous verrons plus loin qu'elles ne sont remplies que pour les solutions infiniment diluées (dissociation totale, activité égale à la concentration) ; ces solutions infiniment diluées nous servent d'état de référence.

Nous calculerons successivement les entropies relative et absolue de l'électron solvaté et les variations des autres grandeurs thermodynamiques lors de la dissolution de l'électron gazeux.

ENTROPIE DE L'ELECTRON SOLVATE, PAR RAPPORT A CELLE DE L'ION H⁺

Il n'est pas possible de calculer l'entropie absolue d'un ion sans faire une hypothèse sur l'entropie d'un autre ion. Pour calculer l'entropie absolue de l'électron solvate, il faut d'abord déterminer son entropie relative par rapport à un ion (comme l'a fait Jolly, nous prenons pour référence l'ion H⁺), puis estimer l'entropie absolue de cet ion. Calculons d'abord l'entropie de l'électron par rapport à celle de H⁺. Nous utilisons pour cela les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre qui accompagnent la dissolution du sodium.

Enthalpie de dissolution du sodium. Nous prenons les mesures directes de Gunn(32,62) ; nous ne retenons que les mesures sur les solutions les plus diluées (c = 5.10⁻³ M) pour éviter les effets d'association. Pour la réaction :



les résultats sont les suivants :

T (°C)	+ 25	+ 5	- 15
Δ H° (Kcal/mole)	-0,6	+1,6	+ 2,7

En extrapolant en ligne droite, on obtient pour -35°C :

$$\Delta H^{\circ} = + 4,5 \text{ Kcal/mole.}$$

Kraus (63) avait trouvé à -33°C et à plus forte concentration, une chaleur de dissolution de + 1,4 Kcal/mole ; compte tenu d'une chaleur de dilution de + 3 Kcal/mole (64) on obtient à dilution infinie Δ H° = 4,4 Kcal/mole. L'extrapolation des résultats de Gunn est donc justifiée et nous pouvons retenir pour l'enthalpie de dissolution du sodium à - 35°C :

$$\Delta H^\circ = + 4,5 \text{ Kcal/mole.}$$

Enthalpie libre de dissolution du sodium. Les mesures de f.e.m. des piles de concentration, les nombres de transport et les pressions de vapeur permettent de calculer les activités moyennes du sodium en solution dans l'ammoniac à -35°C et dans toute la gamme de concentration (65). Connaissant l'activité de la solution saturée et en choisissant comme état standard la solution hypothétique molaire, on obtient pour la dissolution :

$$\Delta G^\circ = + 1,1 \text{ Kcal/mole}$$

Entropie relative de l'électron solvaté. Connaissant le ΔG° et le ΔH° de dissolution du sodium dans l'ammoniac, on calcule facilement la variation d'entropie au cours de cette réaction:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = 14,2 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

Connaissant l'entropie standard du métal, $S^\circ_{\text{Na}} = 10,8$ (66) et celle de l'ion solvaté, $S^\circ_{\text{Na}^+_{\text{am}}} = 12,6$ (67), on obtient :

$$S^\circ_{\text{e}^-_{\text{am}}} = 12,4 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

La Table (III.1) compare nos résultats à -35°C à ceux que Jolly (61) avait obtenus pour les mêmes solutions à 25°C (deuxième ligne de la Table).

	ΔH° Kcal/mole	ΔG° Kcal/mole	ΔS° cal/mole.($^\circ\text{C}$)	S° cal/mole.($^\circ\text{C}$)
-35°C	4,5	1,1	14,2	12,4
$+25^\circ\text{C}$ (61)	-0,6	2,4	-10	-13
$+25^\circ\text{C}$	-0,6	0,7	-4,4	-7,2

Table(III.1)

Variation des grandeurs thermodynamiques au cours de la dissolution du sodium dans l'ammoniac. Entropie relative de l'électron solvaté.

Nous avons nous-mêmes recalculé ces grandeurs à 25°C (troisième ligne de la Table (III.1)) de la manière suivante. Jolly(68) a mesuré expérimentalement, à 25°C, la constante d'équilibre de la réaction :



De cette constante, $K = 10^{4,7}$, on déduit le ΔG° de la réaction. Connaissant les enthalpies libres de formation de l'ammoniac liquide et de l'ion amidure, (61), on obtient l'enthalpie libre de formation de l'électron solvaté à 25°C.

$$\Delta G^\circ_f e^-_{\text{am}} = 44,2 \text{ Kcal/mole}$$

En considérant les réactions de dissolution du sodium et du potassium dans l'ammoniac, la réaction de décomposition de l'ammoniac par l'électron et la réaction de formation de l'électron solvaté dans l'ammoniac, nous pouvons calculer de quatre façons différentes l'entropie relative de l'électron solvaté à 25°C. (Les détails du calcul sont donnés dans l'Annexe II). Nous obtenons une valeur moyenne de :

$$S^\circ_{e^-_{\text{am}}} = -7,2 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

Jolly a déterminé $\Delta G^\circ_f e^-_{\text{am}}$ à partir des mesures du potentiel normal de l'électrode à électron mesuré par Laitinen(69) à -36°C. En utilisant $\Delta H^\circ_f e^-_{\text{am}}$ pour ramener ce potentiel à +25°C, il peut ainsi calculer $\Delta G^\circ_f e^-_{\text{am}}$ (46 Kcal/mole) et en déduire $S^\circ_{e^-_{\text{am}}}$ (-13 cal/mole. (°C)). Une erreur de quelques centièmes de volts sur le potentiel mesuré ou lors de la correction de température peut entraîner la différence entre nos calculs et ceux de Jolly. Notre calcul étant plus proche de l'expérience, il nous semble préférable de retenir, pour + 25°C, les valeurs suivantes :

$$\Delta G_f^\circ e^-_{am} = + 44,2 \text{ Kcal/mole}$$

$$S^\circ e^-_{em} = - 7,2 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

Nous en aurons d'ailleurs une confirmation dans les calculs de la seconde partie de ce chapitre.

PASSAGE DE L'ENTROPIE RELATIVE A L'ENTROPIE ABSOLUE

Pour passer de l'entropie relative à celle de l'ion H^+ à l'entropie absolue, nous utilisons les entropies ioniques calculées par Coulter (70) et nous faisons l'hypothèse arbitraire simple :

$$S^\circ_{K^+} = S^\circ_{Cl^-}$$

Il serait étonnant que cette hypothèse n'entraîne pas une erreur systématique de quelques unités ; il est cependant intéressant de s'en servir. Dans la Table (III.2), nous comparons les résultats à ceux qu'ont obtenus Latimer et Jolly (71) à $+25^\circ\text{C}$ avec une hypothèse plus élaborée (méthode basée sur la comparaison des entropies des ions l'eau et dans l'ammoniac à $+ 25^\circ\text{C}$).

	$S^\circ H^+_{am} \text{ abs.}$	$S^\circ e^-_{am} \text{ abs.}$
-35°C	-28	+40
$+25^\circ\text{C}$	-25	+12
		+18 (*)

* En prenant $S^\circ e^-_{am} = - 7,2$

Table (III.2)

Entropie absolue de l'électron solvaté dans l'ammoniac à -35°C et 25°C .

L'entropie absolue de l'ion H^+ est fortement négative. Ceci est conforme au fait que l'ion H^+ n'existe pas dans l'ammoniac. C'est l'ion NH_4^+ qui est stable dans l'ammoniac liquide, avec une faible entropie. Suivant la réaction :



l'entropie de l'ion H^+ doit être voisine au signe près, de celle de l'ammoniac. C'est bien le cas, d'après les données suivantes :

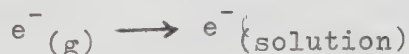
$$\text{à } + 25^\circ C \quad S^\circ_{NH_3(l)} = 24,7$$

$$\text{à } - 35^\circ C \quad S^\circ_{NH_3(l)} = 20,8$$

L'entropie de l'électron est exceptionnellement grande. Les entropies absolues des autres ions dépassent rarement 10 cal/mole. ($^\circ C$). L'entropie de l'électron est beaucoup plus grande et semble dépendre fortement de la température. Il faut noter ici un recoupement intéressant, et indépendant des calculs thermodynamiques. Pour interpréter les caractéristiques de l'effet thermoélectrique des solutions diluées $M-NH_3$ à $-35^\circ C$, Lepoutre (72) a postulé une valeur de $S^\circ_{e^- \text{ am abs}}$ égale à $+ 49$ cal/mole. ($^\circ C$).

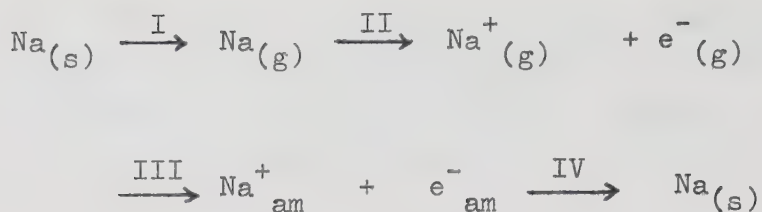
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE LA DISSOLUTION DE L'ELECTRON GAZEUX.

Nous calculerons successivement les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre lors de la réaction



Ces grandeurs nous permettront de comparer l'électron solvaté dans l'ammoniac et de l'électron solvaté dans l'eau.

Enthalpie de dissolution. Pour les solutions dans l'ammoniac, cette enthalpie peut être calculée par le cycle suivant :



Jortner (73) applique ce cycle aux cinq métaux alcalins et à trois métaux alcalino-terreux. Les enthalpies des étapes I, II, IV sont connues : chaleurs de sublimation, potentiel d'ionisation, chaleurs de dissolution dans l'ammoniac. Les chaleurs de dissolution des cations sont calculées avec l'hypothèse de Verwey à partir des enthalpies de dissolution des sels dans l'ammoniac. Jortner en déduit pour la dissolution de l'électron gazeux une enthalpie indépendante de la nature du métal :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{am}} = -39 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur peut être erronée à cause du choix toujours arbitraire de la base utilisée pour calculer les chaleurs de dissolution des ions individuels. Il faut cependant rapprocher de ce chiffre les valeurs mesurées par Häsing (74) pour le seuil de l'effet photo-électrique des solutions Na-NH₃ : ces valeurs varient de 33 Kcal/mole pour les solutions diluées à 37 Kcal/mole pour les solutions concentrées.

Entropie et enthalpie libre de dissolution. L'entropie de dissolution s'écrit :

$$\Delta S^{\circ}_{\text{am}} = S^{\circ}_{\text{e}^-_{\text{am}} \text{ abs}} - S^{\circ}_{\text{e}^-_{(g)}}$$

Pour le gaz d'électrons à une atmosphère, Jortner (75) a calculé une entropie de 5 cal/mole.(°C). Pour la dissolution de l'électron gazeux dans l'ammoniac à -35°C, la variation d'entropie est donc égale à 40 - 5 = 35 cal/mole.(°C). Connaissant ΔH° et ΔS° , nous pouvons calculer la variation d'enthalpie libre au cours de la dissolution.

$$\text{A } -35^{\circ}\text{C}, \quad \Delta G^{\circ}_{\text{am}} = \Delta H^{\circ}_{\text{am}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{am}} = -47 \text{ Kcal/mole.}$$

La Table (III.3) compare les résultats obtenus pour la dissolution de l'électron gazeux dans l'ammoniac et dans l'eau(75).

		$S^{\circ}_{e\text{ am}}$ cal/mole.(°C)	ΔH° Kcal/mole	ΔG° Kcal/mole
NH ₃	- 35°C	40	-39	-47
NH ₃	25°C	12 (b)	-39 (a)	-41
		18 (c)		-43
H ₂ O	25°C	3.1	-38.1	-37.5

a - valeur calculée à -35°C utilisée sans correction à 25°C

b - entropie absolue donnée par Jolly (12)

c - entropie absolue proposée dans ce travail

Table (III.3)

Enthalpie et enthalpie libre de dissolution de l'électron gazeux dans l'ammoniac et dans l'eau.

Les enthalpies et enthalpies libres de solvation de l'électron gazeux sont du même ordre de grandeur dans l'eau et l'ammoniac. Seule l'entropie est très différente dans l'ammoniac, surtout à basse température.

DISCUSSION.

Les électrons solvatés dans l'eau et l'ammoniac sont caractérisés par une entropie positive. Toutefois, cette entropie est beaucoup plus positive dans l'ammoniac, et d'autant plus forte que la température est faible. Cette entropie fortement positive, indique par elle-même la stabilité de l'électron dans l'ammoniac.

Nous verrons que la réaction de l'électron sur l'eau et sur l'ammoniac est totale et rapide (extrêmement rapide dans l'eau). Cependant, l'entropie positive de l'électron solvaté rend ces réactions improbables du point de vue entropique (ΔS° négatif), surtout dans l'ammoniac à -35°C . Il est vraisemblable qu'une forte entropie d'activation contribue à la relative stabilité de ces solutions.

On a souvent comparé les spectres d'absorption des électrons dans l'eau et l'ammoniac. Dans les solutions de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'euporium dans l'ammoniac liquide, l'absorption est maximale pour $1,5 \mu$ (6700 cm^{-1}) et indépendante de la nature du métal (29). L'électron induit dans l'ammoniac par radiolyse absorbe dans la même région (76) ; les ressemblances sont suffisantes pour admettre qu'il s'agit de la même espèce, avec les mêmes états fondamental et excité. La position du maximum d'absorption correspond à une énergie de $0,83 \text{ eV}$ ou 19 Kcal/mole . Cette énergie est à peu près la moitié de l'enthalpie de dissolution de l'électron gazeux dans l'ammoniac et la moitié du seuil de l'effet photoélectrique.

Dans l'eau et aussi dans certaines amines, l'absorption est maximale vers $0,7 \mu$ (14000 cm^{-1}), ce qui correspond à une énergie de 37 Kcal/mole . Cette énergie est sensiblement égale à l'enthalpie calculée pour la dissolution de l'électron gazeux dans l'eau.

Ce comportement très différent n'a guère été signalé jusqu'à présent. Y aurait-il une corrélation entre les entropies, reliées sans doute à la solvatation, et les excitations optiques?

CONCLUSION

L'étude thermodynamique de l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à -35°C montre une valeur extrêmement grande de l'entropie de l'électron solvaté. Une forte valeur avait déjà été postulée pour interpréter l'effet thermo-électrique des solutions diluées M-NH_3 .

Cette forte entropie de l'électron solvaté dans l'ammoniac peut contribuer à la différence de stabilité entre l'électron solvaté

dans l'eau et dans l'ammoniac.

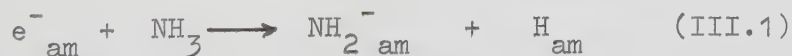
Les spectres optiques de l'électron solvaté dans l'eau et l'ammoniac sont différents. Il faudrait peut être rattacher cette différence à l'entropie de l'électron.

II. STABILITE DES ELECTRONS EN SOLUTION

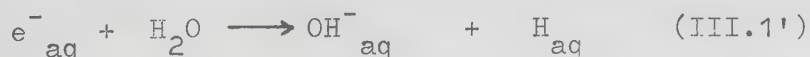
Les grandeurs thermodynamiques de l'électron solvaté nous permettent d'étudier la stabilité des électrons en solution dans l'ammoniac et dans l'eau. Nous commencerons par calculer les variations des fonctions thermodynamiques au cours de la réaction de décomposition des solutions, puis nous construirons les diagrammes de stabilité. Ces diagrammes montrent que les solutions d'électrons dans l'eau et dans l'ammoniac sont instables du point de vue thermodynamique. Il est cependant possible d'obtenir des solutions relativement stables d'électron dans l'ammoniac. Cette stabilité peut s'expliquer par une très faible entropie d'activation pour la réaction de décomposition.

VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AU COURS DE LA REACTION DE DECOMPOSITION

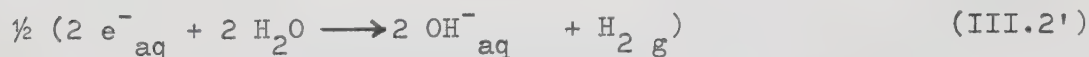
Pour la décomposition de l'eau et de l'ammoniac par l'électron solvaté, il faut envisager deux types de réaction suivant que la réaction produit de l'hydrogène atomique ou directement de l'hydrogène moléculaire. Le premier type s'écrit pour l'ammoniac :



et pour l'eau :



Si la réaction produit directement de l'hydrogène moléculaire, elle doit faire intervenir deux électrons solvatés :



Nous utilisons le facteur $\frac{1}{2}$ pour faciliter la comparaison avec le type (III.1). Nous pouvons calculer les variations des fonctions thermodynamiques au cours de ces réactions en écrivant :

$$\Delta H^\circ_i = \sum \Delta H^\circ_f$$

$$\Delta S^\circ_i = \sum S^\circ$$

$$\Delta G^\circ_i = \sum \Delta G^\circ_f$$

(l'indice i correspond à la réaction choisie, l'indice f indique qu'il s'agit de grandeurs de formation). Pour e^- et NH_2^- , nous choisissons les grandeurs relatives à celles de l'ion H^+ solvaté pour lequel nous posons : $\Delta H^\circ_f = \Delta G^\circ_f = S^\circ = 0$.

A 25°C pour l'eau et l'ammoniac, nous utilisons les données de Jortner (75) et de Jolly (61) ; pour l'ammoniac à -35°C, les calculs effectués précédemment nous permettent de dresser la Table (III.4).

Pour les réactions de type (III.1) et (III.2) dans l'eau et l'ammoniac, les variations des grandeurs thermodynamiques sont données dans la Table (III.5).

Il n'est pas possible, faute de données sur la dissolution de l'hydrogène atomique dans l'ammoniac, de calculer les variations d'enthalpie libre pour les réactions du premier type dans l'ammoniac.

	e^-_{am}	$NH_3(liq)$	$NH_2^-_{am}$	$1/2 H_2$
ΔH°_f	43,1 (a)	-16,6 (d)	9,8 (g)	0 (h)
S°	12,4 (b)	20,8 (e)	-19,3 (g)	14,8 (i)
ΔG°_f	43,7 (c)	- 5,3 (f)	30,5 (g)	0 (h)

ΔH° et ΔG° Kcal/mole. S° cal/mole.(°C)

(a) d'après la référence (70) compte tenu d'une chaleur de dilution estimée à 30Kcal/mole.

(b) calculé précédemment

(c) calculé pour le ΔH° et le ΔS° de la réaction $\frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow H^+_{am} + e^-_{am}$

(d) référence (77)

(e) référence (78)

(f) calculé à partir du ΔG° du gaz et la tension de vapeur du liquide

(g) référence (67)

(h) par définition

(i) référence (66)

TABLE (III.4)

Fonctions thermodynamiques des différentes espèces impliquées dans la réaction (III.2) ($T = -35^\circ C$)

	ΔH°_i		$- T \Delta S^\circ_i$		ΔG°_i	
réaction	I	II	I	II	I	II
$NH_3 -35^\circ C$	28 (a)	-16,7		8,4		- 8,3
$NH_3 25^\circ C$	33 (b)	-11,5		3,3		- 8,2
$H_2O 25^\circ C$	2,2(a)	-48,9(c)	3,6 (a)	1,6 (c)	5,8(a)	-47,3(c)

(a) références (75) et (66)

(b) référence (34)

(c) référence (75)

unité : Kcal/mole

TABLE (III.5)

Variation des fonctions thermodynamiques au cours des réactions de décomposition.

On peut imaginer que le passage du type (III.2) au type (III.1) augmentera le ΔG° d'environ 50 Kcal./mole comme pour l'eau ; les chaleurs de réaction pour les types (III.1) et (III.2) dans l'ammoniac confirment cette hypothèse. Nous pouvons donc conclure comme Jortner (75) que la réaction (III.1) est peu vraisemblable dans l'ammoniac, et ne retenir que le type (III.2).

L'observation des variations d'enthalpie libre montre que la réaction du type (III.2) (dégagement d'hydrogène moléculaire) est complète. Dans l'ammoniac, on calcule les constantes d'équilibre $K = \exp (-\Delta G^\circ/RT)$:

$$K_{25} = 10^6 \qquad K_{-35} = 10^{7,0}$$

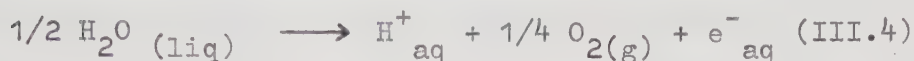
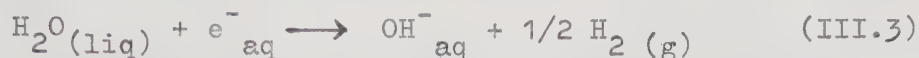
Jolly (68) a mesuré directement K_{25} , en mesurant par R.P.E. la concentration des électrons en équilibre avec une solution d'amidure sous pression d'hydrogène. La valeur trouvée, $K_{25} = 10^{4,7}$, confirmée par Schindewolf (79) est assez différente de la valeur calculée. En prenant $K_{25} = 10^{4,7}$ et -14 Kcal/mole pour la variation d'enthalpie moyenne entre 25°C et -35°C, on calcule : $K_{-35} = 10^{7,2}$. L'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est donc plus petit à -35°C qu'à 25°C ; les grandeurs thermodynamiques sont en effet mieux connues à -35°C, température à laquelle une grande partie des résultats expérimentaux ont été obtenus. Dans l'Annexe II, nous utilisons $K_{25} = 10^{4,7}$, valeur proche de l'expérience, pour recalculer l'entropie de l'électron solvaté dans l'ammoniac à 25°C.

CONSTRUCTION DES DIAGRAMMES DE STABILITE DES ELECTRONS EN SOLUTION

Les limites de stabilité thermodynamique d'un solvant sont généralement figurées sur un diagramme dont les axes représentent le potentiel redox et le potentiel d'acidité (pH). Nous préférons construire directement ces diagrammes avec des axes représentant les logarithmes des activités des électrons et des ions H^+ (ou NH_4^+) dans l'ammoniac. Nous nous inspirons pour cela de la méthode suggérée par Buvet et ses collaborateurs (80) pour la construction des diagrammes thermodynamiques des semi-conducteurs binaires.

Diagramme de stabilité de l'eau à 25°C.

Considérons les diverses réactions de décomposition de l'eau :



et les constantes d'équilibres correspondantes :

$$K_3 = \frac{[\text{OH}^-_{\text{aq}}] \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[e^-_{\text{aq}}]}$$

$$K_4 = [\text{H}^+_{\text{aq}}] \cdot [e^-_{\text{aq}}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

$$K_5 = [\text{H}^+_{\text{aq}}] \cdot [\text{OH}^-_{\text{aq}}]$$

$$K_6 = p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

De ces constantes d'équilibre on déduit les relations suivantes :

$$\log [e^-_{\text{aq}}] = -\log K_3 + \log K_5 + 1/2 \log p_{\text{H}_2} - \log [\text{H}^+_{\text{aq}}] \quad (\text{III.7})$$

$$\log [e^-_{\text{aq}}] = \log K_4 - 1/4 \log p_{\text{O}_2} - \log [\text{H}^+_{\text{aq}}] \quad (\text{III.8})$$

$$\log K_4 = \log K_5 + \log K_6 - \log K_3 \quad (\text{III.9})$$

Les relations (III.7) et (III.8) nous permettent de tracer le diagramme $\log [e^-_{aq}] = f(\log [H^+_{aq}])$ à condition de connaître les constantes K_3 , K_5 et K_6 ; il suffit de considérer les pressions comme des paramètres.

La Table (III.6) donne les valeurs des constantes pour l'eau à 25°C.

$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
+ 34 (a)	- 69 (b)	- 14 (c)	- 21 (d)

- (a) d'après la référence (75)
- (b) calculé par l'expression (III.9)
- (c) constante d'ionisation de l'eau
- (d) d'après la référence (66)

TABLE (III.6)

Constantes utilisées pour la construction du diagramme de stabilité des électrons dans l'eau à 25°C.

Les relations (III.7) et (III.8) prennent alors les formes numériques suivantes :

$$\log [e^-_{aq}] = - 48 + 1/2 \log p_{H_2} - \log [H^+_{aq}] \quad (III.7')$$

$$\log [e^-_{aq}] = - 69 + 1/4 \log p_{O_2} - \log [H^+_{aq}] \quad (III.8')$$

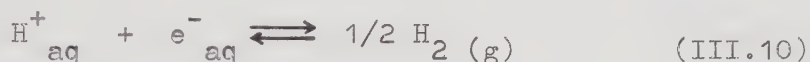
Si nous posons arbitrairement p_{H_2} et p_{O_2} égales à une atmosphère nous pouvons tracer les droites de pente - 1 représentées par les relations (III.7') et (III.8') ; les autres valeurs des pressions donneraient deux familles de droites parallèles. Enfin, nous pouvons tracer les verticales $\log [H^+_{aq}] = 0$ et $\log [H^+_{aq}] = - 14$. Nous obtenons ainsi le diagramme de stabilité de l'eau vis à vis des électrons (figure III.1).

Nous constatons que dans le cas le plus favorable à la formation d'électrons solvatés dans l'eau ($p_{H_2} = 1 \text{ Atm.}$ et $\log [H^+_{aq}] = -14$) l'activité d'équilibre des électrons n'est que $\log [e^-_{aq}] = \log K_3 = -34$.

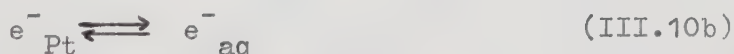
Une telle concentration est imperceptible ; elle le serait encore même si la pression était augmentée de plusieurs ordres de grandeur.

Remarque. Potentiel normal de l'électrode à électron.

Si nous soustrayons la relation (III.5) à la relation (III.3), nous obtenons :



Pour établir l'échelle des potentiels redox, la coutume est de dissocier cette réaction en deux demi-réactions :



Le symbole e^-_{Pt} représente les électrons de l'électrode de platine. Les potentiels sont basés sur une échelle arbitraire qui attribue une constante d'équilibre égale à l'unité pour la demi-réaction (III.10a) (le potentiel de l'électrode normale d'hydrogène est égal à zéro).

Le potentiel normal de l'électrode à électron (III.10b) sera donc :

$$E^\circ_{10b} = \frac{2,3 RT}{F} \log K_{10b} = \frac{2,3 RT}{F} \left(\log K_{10a} + \log K_5 - \log K_3 \right)$$

Nous calculons ainsi facilement la valeur suivante :

$$E^\circ = -2,8 \text{ Volts}$$

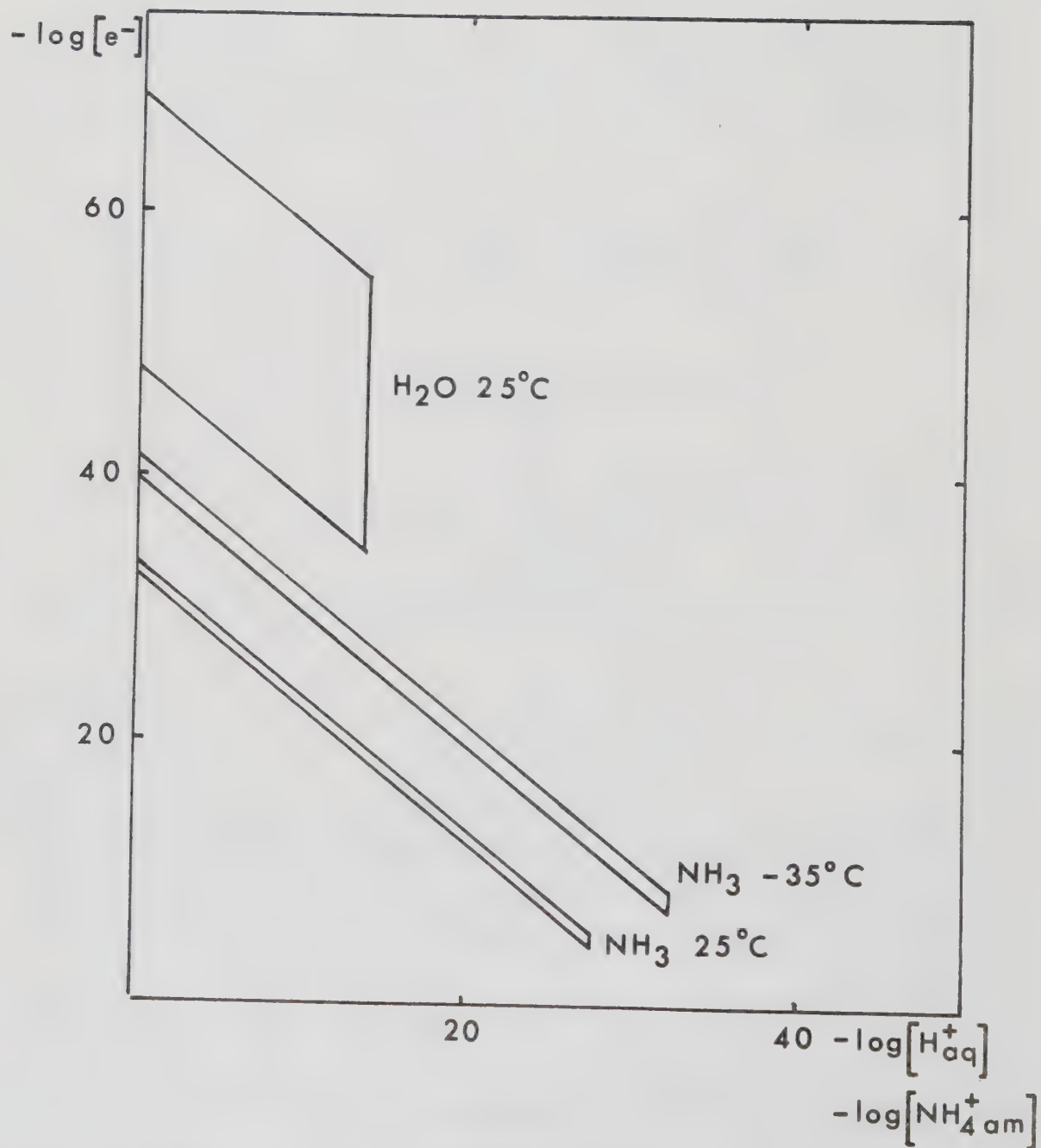
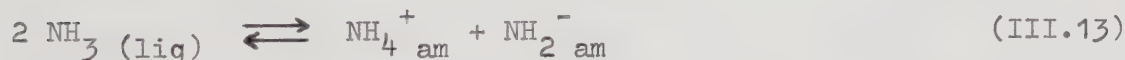
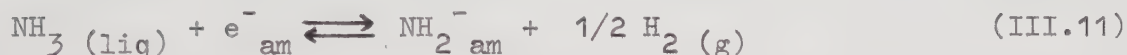


Fig.(III 1). Diagrammes de stabilité des électrons solvatés dans l'eau et l'ammoniac.

Cette valeur très négative pour le potentiel normal de l'électrode à électron indique une grande instabilité de l'électron en solution dans l'eau. Une valeur très proche (-2,68 volts) avait déjà été calculée par Hart (85).

Diagramme de stabilité de l'ammoniac à -35°C et 25°C.

Considérons maintenant les diverses réactions de décomposition de l'ammoniac :



et les constantes d'équilibre correspondant :

$$K_{11} = \frac{[\text{NH}_2^-] p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[e^-_{\text{am}}]}$$

$$K_{12} = [\text{NH}_4^+_{\text{am}}] \cdot [e^-_{\text{am}}] \cdot p_{\text{N}_2}^{1/6}$$

$$K_{13} = [\text{NH}_4^+_{\text{am}}] \cdot [\text{NH}_2^-_{\text{am}}]$$

$$K_{14} = p_{\text{N}_2}^{1/6} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}$$

Ces constantes d'équilibre nous permettent d'écrire les relations suivantes :

$$\log [e^-_{\text{am}}] = -\log K_{11} + \log K_{13} + 1/2 \log p_{\text{H}_2} - \log [\text{NH}_4^+_{\text{am}}] \quad (\text{III.15})$$

$$\log \left[e^-_{\text{an}} \right] = \log K_{12} - 1/6 \log p_{\text{H}_2} - \log \left[\text{NH}_4^+_{\text{an}} \right] \quad (\text{III.16})$$

$$\log K_{12} = \log K_{13} + \log K_{14} + \log K_{11} \quad (\text{III.17})$$

Les équations (III.15) et (III.16) nous permettent de tracer le diagramme de stabilité de l'ammoniac, à condition de connaître les diverses constantes et de connaître les pressions d'hydrogène et d'azote comme variables.

La Table (III.7) donne la valeur des constantes pour l'ammoniac à -35°C et 25°C.

	$\log K_{11}$	$\log K_{12}$	$\log K_{13}$	$\log K_{14}$
-35°C	7,2 (a)	-41,3 (c)	-32,5 (d)	-1,6 (e)
25°C	4,7 (f)	-33,1 (c)	-27,7 (d)	-0,7 (f)

(a) calculé précédemment

(b) mesuré par Jolly (68) et confirmé par Schindewolf (79)

(c) calculé par la relation (III.17)

(d) Annexe III

(e) d'après le ΔG° de la réaction (III.14) (81)

(f) d'après le ΔG° de formation de NH_3 gaz et la pression de vapeur de NH_3 liquide.

TABLE (III.7)

Constantes utilisées pour la construction du diagramme de stabilité de l'ammoniac à -35°C et 25°C.

Remarque. - La variation d'enthalpie libre de la réaction (III.12) et par conséquent K_{12} , peut se calculer à partir des ΔG°_f des espèces intervenant dans la réaction, à 25°C en prenant la valeur donnée par Jolly (61) pour l'ion NH_4^+ et la valeur que nous avons calculée précédemment

pour $\Delta G^\circ_f e^-_{am}$ nous obtenons $K_{12} = -33$; l'accord avec la valeur calculée par la relation (III.17) est excellent. Cet accord représente donc une confirmation des chiffres proposés pour $\Delta G^\circ_f e^-_{am}$ et la constante de dissociation de l'ammoniac.

En reportant les valeurs des constantes dans les relations (III.15) et (III.16), nous obtenons les formules numériques suivantes :

$$\text{à } -35^\circ\text{C} \quad \log [e^-_{am}] = -39,7 + 1/2 \log p_{H_2} - \log [NH_4^+_{am}]$$

$$\log [e^-_{am}] = -41,3 - 1/6 \log p_{N_2} - \log [NH_4^+_{am}]$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \quad \log [e^-_{am}] = -32,4 + 1/2 \log p_{H_2} - \log [NH_4^+_{am}]$$

$$\log [e^-_{am}] = -33,1 - 1/6 \log p_{N_2} - \log [NH_4^+_{am}]$$

Sur la figure (III.1) nous avons construit les diagrammes de stabilité de l'ammoniac en posant arbitrairement $p_{H_2} = p_{N_2} = 1 \text{ Atm.}$

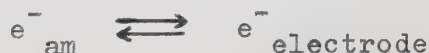
Ces diagrammes sont très différents de celui de l'eau. Dans le cas le plus favorable à la formation des électrons solvatés, soit $p_{H_2} = 1 \text{ Atm.}$ et $\log [NH_4^+_{am}] = -32,5$ à -35°C et $-27,7$ à 25°C , les activités d'équilibre des électrons sont respectivement : $\log [e^-_{am}] = -7,2$ et $-4,7$. Nous arrivons à des concentrations mesurables en augmentant la pression d'hydrogène d'un ou deux ordres de grandeur (68,79). Une élévation de température doit également stabiliser les électrons ; en effet, la réaction (III.11), exothermique, sera déplacée vers la gauche (formation d'électrons solvatés) à plus haute température.

Remarque. - En appliquant à l'ammoniac le raisonnement que nous avons utilisé pour l'eau, nous pouvons calculer le potentiel normal de l'électrode à électron :



Nous trouvons : $E^\circ = - 1,89$ Volts à -35°C
 $E^\circ = - 1,94$ Volts à 25°C

Laitinen et Nyman (69) ont déterminé par polarographie le potentiel d'oxydation de l'électron solvaté dans l'ammoniac. A -36°C , pour la réaction



ils déterminent un E° compris entre 1,86 et 1,92 Volts, valeur qui correspond très bien avec celle que nous déterminons à -35°C par des calculs thermodynamiques.

CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DU SOLVANT PAR LES ELECTRONS SOLVATES.

Les diagrammes que nous avons construits montrent que, du point de vue thermodynamique, les électrons solvatés ne sont pas stables dans l'eau et dans l'ammoniac ; cette instabilité est plus importante pour l'eau. Pour obtenir une pseudo-stabilité des électrons, il faudrait que la réaction de décomposition du solvant soit lente. Dans ce cas, la réaction doit mettre en jeu une barrière de potentiel beaucoup plus grande que l'énergie thermique. Essayons de voir ce qu'il en est dans le cas de l'eau et de l'ammoniac.

Electrons solvatés dans l'eau. - Les études de radiolyse de l'eau (82-84) montrent que pour l'eau de telles barrières n'existent pas. La réaction de décomposition de l'eau :



se produit à grande vitesse avec une faible énergie d'activation :

$$K = 5.10^9 \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \quad \Delta H_a = 5 \text{ Kcal/mole}$$

Cette réaction est d'ordre 2 par rapport aux électrons solvatés. La vitesse de la réaction (III.1') (production d'hydrogène atomique) a également été calculée (85) : la réaction est d'ordre 1 par rapport aux électrons et lente ($k = 888 \text{ sec}^{-1}$). Comme le laissait prévoir le calcul thermodynamique (Table (III.5)) la décomposition de l'eau par les électrons solvatés produit directement de l'hydrogène moléculaire.

Electrons solvatés dans l'ammoniac. - L'expérience montre que, dans l'ammoniac, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en électrons solvatés et que la réaction de décomposition du solvant peut être rendue très lente. La réaction doit par conséquent mettre en jeu une barrière de potentiel importante.

Nous avons effectué quelques mesures de la cinétique de décomposition des solutions K-NH_3 à 0°C et 25°C (89). La décomposition a été suivie par mesure de la conductibilité des solutions (cellule sans électrodes). La concentration des électrons est supposée proportionnelle à la conductibilité spécifique car nous ne disposons pas de données conductibilité-concentration aux températures de nos expériences. Dans la Table (III.8) nous donnons le résultat des meilleurs essais (décompositions les plus lentes que nous ayons observées).

N°	T (°C)	x_2	k (heure ⁻¹)	$t_{1/2}$ (heure)
II	0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,0147	47
IV	0	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,0175	40
V	25	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,045	15
VI	25	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,047	15
VII	-33	$7,9 \cdot 10^{-5}$	0,0173	40
	-15		0,0398	17
	0		0,0943	7

TABLE (III.8)

Constante de vitesse de la réaction de décomposition des solutions K-NH_3 .

Les expériences indiquent que la réaction est du premier ordre. Les décompositions ont été suivies pendant quatre ou cinq temps de demi-réaction ; les temps successifs observés sont constants. On remarquera que la constante de vitesse obtenue pour l'expérience VII à -33°C est sensiblement égale à celle des essais II et IV (0°C). Pour cette expérience, la décomposition a vraisemblablement été catalysée par des impuretés. Dans cet essai la décomposition a été suivie à trois températures pendant un temps de demi-réaction. Nous obtenons une énergie d'activation moyenne de 7 Kcal/mole. En sélectionnant les meilleurs données de constante de vitesse, déterminées par différentes méthodes, nous pouvons construire la figure (III.2) et calculer l'énergie d'activation moyenne entre -75°C et 25°C : nous obtenons $\Delta H_a = 5$ Kcal/mole pour la réaction en milieu neutre.

L'étude de Compton (76) sur la radiolyse pulsée dans l'ammoniac liquide indique une disparition rapide des électrons produits. La réaction observée est d'ordre 1 par rapport aux électrons ; le temps de demi-réaction, de l'ordre de la seconde à -45°C , est très court comparé aux temps que nous avons mesurés. Les mesures de rendement des gaz produits indiquent qu'il faut attribuer la disparition des électrons à des réactions produisant de l'azote et de l'hydrazine (86).

Il faut remarquer que ces mesures cinétiques correspondent à des réactions hétérogènes, catalysées par les parois de la cellule ; les vitesses différentes observées d'un essai à l'autre le montrent bien. Le lavage des parois de la cellule par de l'ammoniac liquide (voir Ch. IV) semble diminuer la vitesse de décomposition ; nous n'avons pas fait d'essais quantitatifs. Récemment Jackman et Keenan(87) ont montré l'influence de l'état de la paroi sur la vitesse de décomposition des solutions M-NH_3 . En traitant le verre Pyrex par une solution de fluorure d'ammonium et un dégazage à 500°C , les auteurs obtiennent un temps de demi-réaction égal à 380 h pour des solutions K-NH_3 à 23°C (sans traitement, les vitesses sont comparables à celles de la Table (III.8)). En traitant le verre par de la vapeur de potassium, le temps de demi-réaction observé pour une expérience

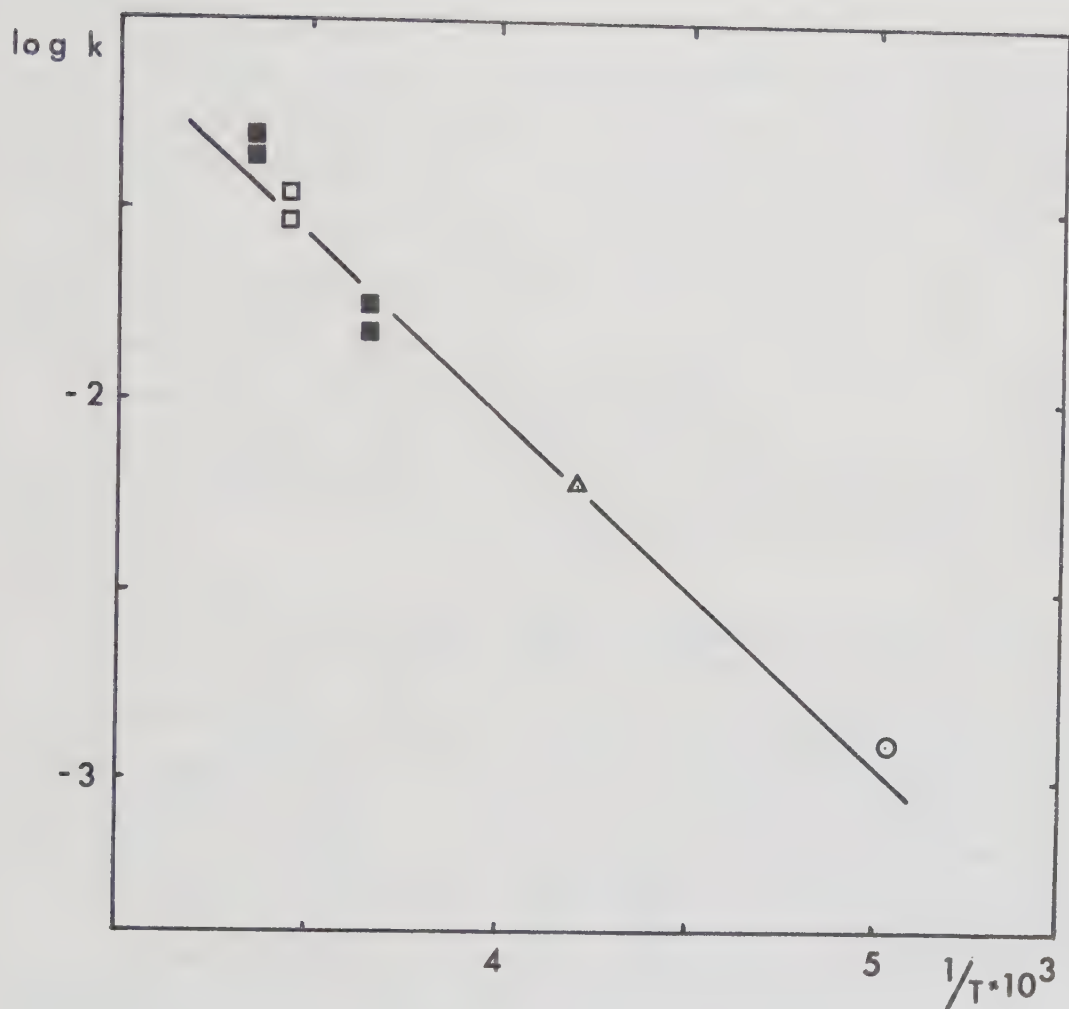


Fig.(III 2). Variation de la constante de vitesse avec la température. ($\square$ spectre I.R. Δ $\circ$ conductibilité, $\blacksquare$ conductibilité sans électrodes.)

est 620 h. ; une autre expérience donne un temps nettement supérieur de l'ordre de 4000 h. Ces différents traitements ont pour effet de détruire ou de bloquer les centres -OH du verre. Ces temps sont donc nettement supérieurs à notre meilleure estimation. Malheureusement, nous n'avons eu connaissance de cette étude qu'après avoir terminé notre travail expérimental. (Le traitement au fluorure, plus facile à réaliser, a été appliqué depuis au laboratoire ; il facilite beaucoup l'étude expérimentale des solutions $M-NH_3$ à basse température).

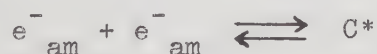
La réaction de décomposition de l'ammoniac par les électrons solvatés peut donc être rendue très lente, même en milieu neutre. La réaction homogène est vraisemblablement beaucoup plus lente ~~lente~~ que la réaction hétérogène observée. Si le mécanisme de la réaction est le même pour l'eau et l'ammoniac, la réaction homogène doit être d'ordre 2 par rapport aux électrons.

Comparaison des réactions dans l'eau et l'ammoniac. - Il n'y a pas de raisons connues pour que la différence de stabilité des électrons solvatés dans l'eau et l'ammoniac doivent être attribuée à des énergies d'activation très différentes dans les deux cas. Dans l'eau l'énergie d'activation de la réaction est égale à 5 Kcal/mole. Pour l'ammoniac, nous avons mesuré une énergie comprise entre 5 et 7 Kcal/mole. Nous avons noté que ce chiffre correspond à une réaction hétérogène (catalyse par la paroi) ; l'énergie d'activation de la réaction homogène est probablement supérieure à la valeur mesurée (88). Mais pour interpréter la stabilité des électrons solvatés dans l'ammoniac uniquement en terme d'énergie d'activation, il faudrait que cette énergie soit très élevée ; rien ne vient soutenir une telle hypothèse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons calculé les variations des fonctions thermodynamiques au cours des réactions de décomposition. L'examen de la table (III.5) montre que ces réactions sont improbables du point de vue entropique (ΔS° négatif), surtout pour l'ammoniac à $-35^\circ C$. Cette variation d'entropie

négative est due essentiellement à l'entropie positive de l'électron solvaté (Table (I.3)). L'entropie très positive de l'électron solvaté dans l'ammoniac à -35°C indique par elle-même une très grande stabilité de l'électron dans ce solvant.

L'influence de l'entropie de l'électron solvaté sur la stabilité peut s'exprimer d'une autre façon. L'existence d'une barrière de potentiel qui freine une réaction thermodynamiquement favorable est généralement interprétée par la théorie du complexe activé. Dans le cas des solutions d'électrons solvatés dans l'ammoniac, l'équilibre qui donne naissance au complexe activé peut s'écrire :



La concentration du complexe activé commande la vitesse de la réaction :

$$v = A.C^{*} = A.K^{*} . (e^{-}_{\text{am}})^2$$

K^{*} est la constante d'équilibre entre les électrons et le complexe. Cette constante peut s'écrire, en se référant aux conditions standard :

$$K^{*} = \exp \left(- \frac{\Delta G^{*}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{\Delta H^{*}}{RT} \right) . \exp \left(\frac{\Delta S^{*}}{R} \right)$$

où ΔG^{*} , ΔH^{*} et ΔS^{*} sont les variations des fonctions thermodynamiques standard de la réaction de formation du complexe. Dans ces conditions, la constante de vitesse, k , s'écrit :

$$k = A . \exp \left(\frac{\Delta S^{*}}{R} \right) . \exp \left(- \frac{\Delta H^{*}}{RT} \right)$$

Généralement, ΔH^{*} est assimilé à l'énergie d'activation de la réaction, ΔS^{*} est l'entropie d'activation. Une entropie d'activation très négative peut donc expliquer une vitesse très faible.

Si l'on admet que les réactions des électrons solvatés sur l'eau et sur l'ammoniac ont des énergies d'activation voisines, l'entropie d'activation de la réaction dans l'ammoniac doit donc être plus négative que celle de la réaction dans l'eau, car dans l'ammoniac ^{la réaction} est très lente. Cette différence d'entropie d'activation doit être attribuée à la différence des entropies de l'électron solvaté dans l'eau et dans l'ammoniac.

Nous avons fait appel à la théorie du complexe activé ; il ne s'agit que d'une hypothèse de travail, car nous n'avons aucun renseignement sur le mécanisme de la réaction. On peut toutefois imaginer que lors du choc de deux électrons solvatés, choc conduisant au complexe activé, les électrons pénètrent dans les molécules d'ammoniac, affaiblissant ainsi des liaisons N-H ; deux liaisons N-H peuvent se rompre en donnant naissance à une molécule d'hydrogène. Il serait intéressant d'élucider le mécanisme de la réaction. Il est vraisemblable que cela donnerait de précieux renseignements sur la structure des électrons solvatés.

CONCLUSION.

La stabilité très différente de l'électron solvaté dans l'eau et l'ammoniac peut s'interpréter en partie par la position du diagramme de stabilité thermodynamique de ces solvants.

Du point de vue cinétique, les réactions de décomposition de l'eau et de l'ammoniac par les électrons solvatés sont cependant très différentes. Dans l'eau, la réaction est très rapide ; elle se produit avec une faible énergie d'activation. Dans l'ammoniac, la réaction est très lente ; cette faible vitesse peut être reliée à une entropie d'activation très négative.

De telles différences sont sans doute en relation avec les propriétés différentes de l'électron solvaté dans l'eau et dans l'ammoniac. Nous avons vu que la principale différence était l'entropie très positive de l'électron solvaté dans l'ammoniac.

CONCLUSION DU CHAPITRE III

L'électron solvaté est caractérisé par une entropie positive; cette entropie est grande dans l'ammoniac liquide, surtout à basse température. Une valeur fortement positive avait déjà été postulée pour interpréter le pouvoir thermoélectrique des solutions métal-ammoniac diluées.

Les calculs thermodynamiques que nous avons effectués montrent que l'électron solvaté est instable dans l'eau et l'ammoniac; la réaction de décomposition est totale. Dans le cas des solutions dans l'ammoniac, cette réaction peut être rendue très lente. Cette stabilité peut s'interpréter par une entropie d'activation très négative, dont l'origine est la grande entropie positive de l'électron solvaté.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'instabilité des solutions métal ammoniac et les propriétés physiques de l'ammoniac entraînent des exigences techniques. Dans ce chapitre nous décrirons brièvement la préparation et le dosage des solutions ainsi que les méthodes de mesure que nous avons adaptées aux solutions métal-ammoniac.

I. PREPARATION DES SOLUTIONS

Nous avons montré précédemment que les solutions métal-ammoniac étaient thermodynamiquement instables et se décomposaient en amidure.

Cette décomposition est catalysée par de nombreux composés étrangers aux solutions : métaux, traces d'humidité ou d'oxygène, graisses, etc.. Pour limiter au maximum la décomposition, il faut utiliser des constituants aussi purs que possible et manipuler les solutions dans des cellules très propres et sans contact avec l'atmosphère. Des critères de pureté et de propreté ne pouvant pas être définis objectivement ni vérifiés par des mesures, il est arrivé fréquemment que des solutions préparées avec très grand soin se décomposent rapidement.

La préparation des solutions demande plusieurs étapes que nous allons décrire successivement : préparation de la cellule de travail, purification de l'ammoniac et du métal, préparation de la solution. Nous examinerons ensuite les problèmes que pose le dosage de la solution.

PREPARATION DE LA CELLULE

Toutes les cellules utilisées ont été construites en verre Pyrex. Les différentes parties des cellules sont plongées pendant 24 h. dans un mélange sulfo-chromique, rincées à l'eau puis plongées dans de l'acide nitrique concentré (pour oxyder les chromates adsorbés sur le verre) et rincées de nombreuses fois à l'eau distillée. La cellule est alors assemblée par soudure des différentes parties et reliée à unerrampe à vide.

La rampe à vide (figure IV.1), qui sert également à la préparation de l'ammoniac et du métal, permet d'éliminer de la cellule toute trace de gaz et l'eau adsorbée sur les parois de la cellule. Cette désorption est favorisée par un vide poussé (nous attendions d'avoir un vide compris entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr avant d'entreprendre les dernières étapes de la préparation d'une solution) et par la chaleur (utilisation d'un four ou chauffage au chalumeau). Lorsqu'il n'est pas possible de chauffer une partie de la cellule (cas de la cellule de conductibilité) celle-ci est lavée plusieurs fois par condensation d'ammoniac ; ce qui a pour effet de remplacer l'eau adsorbée sur les parois par de l'ammoniac.

PURIFICATION DE L'AMMONIAC

L'ammoniac de départ est l'ammoniac commercial qui contient comme impuretés des gaz (azote, hydrogène, oxygène) et des traces d'eau. L'ammoniac pur est préparé dans la partie III de la rampe à vide. L'ammoniac à purifier est condensé dans le tube A préalablement vidé et contenant du sodium. Les traces d'eau et d'oxygène sont donc éliminées par réaction sur la solution Na-NH_3 . Après 48 H de contact à -75°C , la solution est dégazée par pompage pour éliminer les gaz plus légers que l'ammoniac. La vaporisation d'une partie de l'ammoniac entraîne la congélation de la solution. Une partie de cet ammoniac est distillée dans le tube B. Avant de distiller l'ammoniac dans la cellule, on procède à un nouveau dégazage. L'ammoniac est donc purifié par élimination des traces d'eau et

d'oxygène (réaction chimique) et par deux distillations partielles.

PURIFICATION DU METAL

Le sodium et le potassium utilisés sont purs (99,9%). Du fait de leur grande réactivité, les métaux sont recouverts d'oxydes. Pour éliminer ces oxydes, le métal est distillé sous vide dans la cellule (quatre distillations) ; pour les quantités assez importantes on utilise quatre ampoules en cascade, pour des petites quantités un simple tube à préscléments successifs suffit.

PREPARATION DE LA SOLUTION

Lorsque le métal est distillé dans la cellule, l'ammoniac est condensé à l'aide d'un bain froid ; la dissolution du métal est immédiate. La cellule est ensuite séparée par scellement de la rampe à vide.

DOSAGE DES SOLUTIONS

Par suite de la méthode utilisée pour la préparation des solutions, il n'est pas possible de connaître à priori la composition de la solution à mieux d'un facteur 2. Il faut donc doser la solution lorsque les mesures sont terminées. L'ammoniac est distillé dans une ampoule annexe de la cellule. Après scellement, cette ampoule est amenée à température ordinaire, pesée, vidée et pesée vide ; la différence donne le poids de l'ammoniac contenu dans la solution.

Pour les solutions concentrées, la quantité de métal peut être déterminée par pesée (poids du métal supérieur à 0,5g). Le métal peut également être dosé par dosage acide-base après reprise par l'eau. Pour les solutions très diluées ou de faible volume, (quantité de métal inférieure à 10^{-3} Atome-gramme) le métal, repris par l'eau, est dosé en photométrie de flamme par comparaison avec des solutions de titre connu. La précision des dosages est limitée à 1% par la détermination de la quantité de métal.

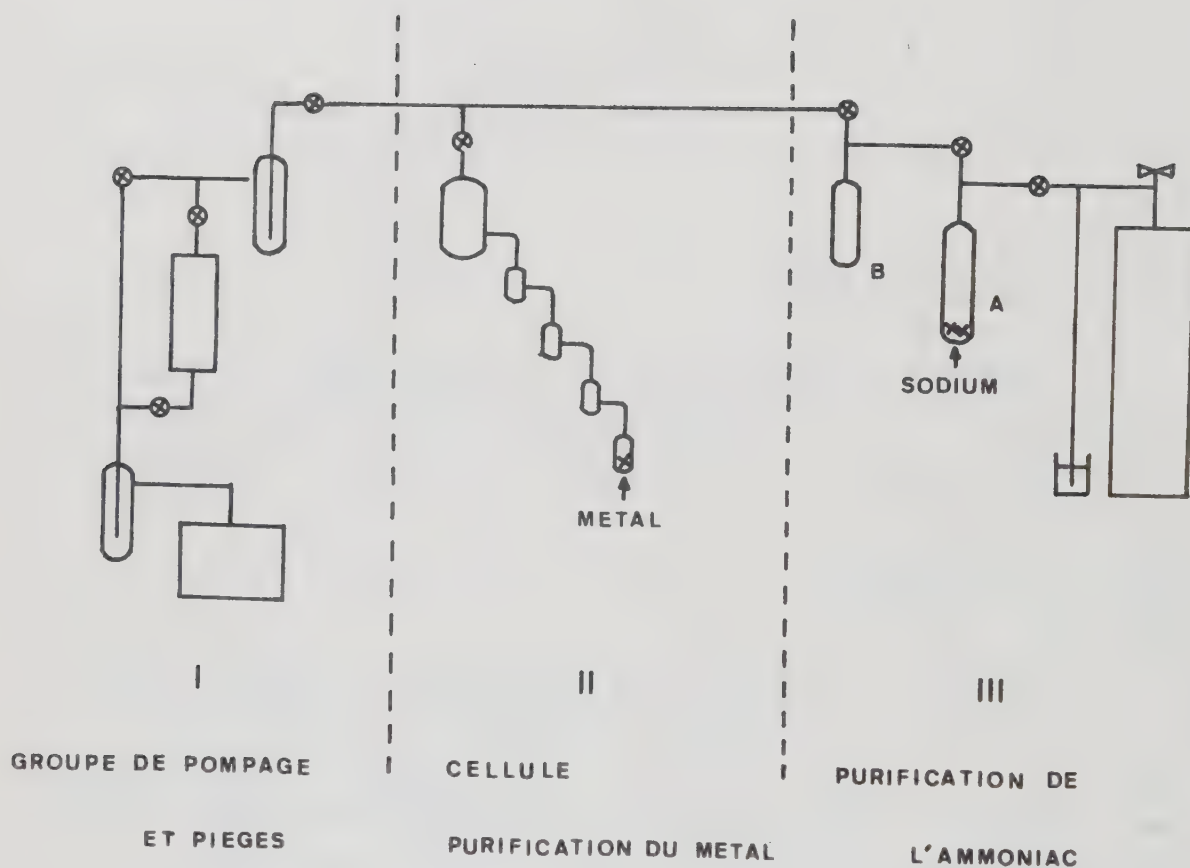


Fig.(IV 1). Schéma de la rampe à vide utilisée pour la préparation des solutions métal-ammoniac.

MATERIEL UTILISE

1. Rampe à vide.

- groupe de pompage primaire et secondaire (Edwards speedivac ES 75) équipé de deux pièges à azote liquide. Nous pensons utile de préciser ce dispositif à deux pièges, car il n'est pas décrit dans la littérature technique. Nous avons constaté que l'addition d'un piège entre les pompes primaire et secondaire abaisse d'environ d'un ordre de grandeur, la limite de vide. De plus, le vide limite obtenu par un groupe de pompage équipé d'un seul piège dépend fortement du degré de contamination du piège. Le dispositif à deux pièges permet donc de conserver propre le piège II en tête de ligne sans avoir à le démonter ; il suffit de transférer le condensat dans le piège I. La pompe secondaire, le piège II et la canalisation principale de la rampe sont ainsi rarement mis à l'air ; ceci permet d'obtenir rapidement un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr.

- Rampe à vide construite en verre Pyrex. Robinets à vide poussé (QUICKFIT). Graisse à vide Apiezon H (tension de vapeur voisine de 10^{-11} Torr). La bonne tenue de cette graisse n'oblige pas à de trop fréquents regraissages des robinets, qui entraînent des mises à l'air toujours gênantes.

- Unité de mesure de vide et jauge Sogev (type Ultravac).

2. Dosage

- Balance Sartorius à $\pm 0,1$ mg.
- Ensemble de dosage automatique Tacussel Autotitrigraphe 3
- Spectrophotomètre de flamme Beckman type DU.

II. MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

Les informations données par un spectromètre R.P.E. sont réunies dans une courbe enregistrée donnant la puissance absorbée

par la résonance en fonction du champ magnétique statique. L'aire comprise sous la courbe d'absorption est proportionnelle à la susceptibilité magnétique (et donc à la concentration en électrons libres). La constante de proportionnalité comprend des facteurs tels que le gain des différents amplificateurs, le facteur de remplissage de la cavité, la puissance de la radiation R.F. incidente, l'amplitude de la modulation du champ statique, facteurs qu'il est difficile (sinon impossible) de déterminer avec précision. Généralement, on préfère fixer ces facteurs en conservant constants les réglages de l'appareil, et comparer le signal de résonance de l'échantillon étudié au signal donné par une substance dont on connaît la susceptibilité et que l'on utilise comme standard.

ETALONNAGE

Cette méthode ne peut s'appliquer aux solutions Na-NH_3 qui donnent des raies plus étroites que celles des standards utilisés. Cette différence rend impossible la comparaison des signaux donnés par une solution Na-NH_3 et un standard ayant la même concentration en électrons libres.

En effet, les courbes de résonance des solutions Na-NH_3 ont une forme très proche d'une courbe Laurentziène (7) dont l'équation généralisée est :

$$L = g(H-H_0) = \frac{T_2/\pi}{1 + (H-H_0)^2 T_2^2} = \frac{1}{\pi T_2} \cdot \frac{1}{1/T_2^2 + (H-H_0)^2} \quad (\text{IV.1})$$

(H : champ magnétique, H_0 : champ magnétique au maximum d'absorption, T_2 : temps de relaxation transverse).

Si on assimile en première approximation la courbe des solutions Na-NH_3 à une courbe Laurentziène, la puissance absorbée est égale à :

$$P = \int_0^{\infty} g(H-H_0) dH = 2 \int_{H_0}^{\infty} g(H-H_0) dH$$

Posons $H - H_0 = X$

$$P = \frac{2}{\pi T_2} \int_0^{\infty} \frac{dX}{1/T_2^2 + X^2} = \frac{2}{\pi T_2} \left[\frac{1}{1/T_2} \operatorname{Arc} \operatorname{tg} X \right]_0^{\infty}$$

$$\frac{2}{\pi T_2} \cdot T_2 \cdot \frac{\pi}{2} = 1.$$

(La valeur numérique de ce résultat est évidemment due à la normalisation de l'équation généralisée (IV.1)).

Si on module le champ magnétique statique, on enregistre la dérivée de la courbe d'absorption :

$$dL/dH = \frac{2T_2^2}{\pi} \cdot \frac{H - H_0}{[1 + (H - H_0)^2 T_2^2]^2}$$

Cette courbe possède des extrêmes pour :

$$H - H_0 = \pm \frac{1}{T_2 \sqrt{3}} = \pm \frac{\Delta H}{2}$$

(ΔH : largeur de raie aux points de pente maximum). La différence d'ordonnée entre ces extrêmes est :

$$I = \frac{9 T_2^2}{4 \pi \sqrt{3}}$$

(I : intensité du signal dérivé). Le produit $I \cdot (\Delta H)^2$ est égal à :

$$I (\Delta H)^2 = \frac{9 T_2^2}{4 \pi \sqrt{3}} \cdot \frac{4}{3 T_2^2} = P \cdot \frac{\sqrt{3}}{\pi}$$

Donc, dans le cas des lignes Laurentziennes, la puissance absorbée lors de la résonance peut être déterminée, à une constante

près, à partir du signal dérivé enregistré. Si un échantillon standard S et un échantillon inconnu X ont la même concentration en électrons libres, le produit $I. (\Delta H)^2$ doit être identique. Nous aurons donc :

$$\frac{I_S}{I_X} = \left(\frac{\Delta H_X}{\Delta H_S} \right)^2 \quad (IV.2)$$

Les études de Hutchison et Pastor sur les solutions Na-NH_3 ont montré que ces solutions donnent des largeurs de raie voisines de 0,03 gauss à température ambiante et 0,08 gauss à -75°C . Généralement les étalons utilisés ont des largeurs de raie de l'ordre de 0,6 - 0,7 gauss. Donc, d'après la relation (IV.2), pour une même concentration d'électrons libres, le rapport de l'intensité donnée par l'étalon à celle de la solution Na-NH_3 sera de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} . Il est impossible de comparer ces intensités en gardant les mêmes réglages, ce qui est le but de l'étalonnage.

Il est cependant possible de déterminer la concentration en espèces paramagnétiques des solutions en ne considérant que les courbes obtenues et les propriétés fondamentales des solutions M-NH_3 .

Nous avons vu au Ch. I que pour les solutions très diluées, la concentration en espèces paramagnétiques, (N_p) est égale à la concentration totale, c. Pour de telles solutions, $\log(N_p)$ en fonction de $\log c$ sera une droite de pente 1 et passant par l'origine. Quand la concentration augmente, N_p s'écarte de c.

L'aire sous la courbe d'absorption, P, est proportionnelle à la concentration en espèces paramagnétiques N_p . La courbe $\log P$ en fonction de $\log c$ tendra, aux basses concentrations, vers une droite de pente 1, mais avec une ordonnée à l'origine qui est le log de la constante de proportionnalité. Pour obtenir $\log N_p = f(\log c)$, il suffit de faire une translation éliminant l'ordonnée à l'origine.

APPAREILLAGE

Nos premiers essais ont été réalisés sur un spectromètre utilisant un champ magnétique de 3000 gauss et une fréquence voisine de 9000 Mc/s. L'utilisation d'un tel appareil est difficile, non seulement à cause des caractéristiques de l'appareil, mais également à cause des propriétés des solutions $M-NH_3$.

Dans la cavité résonante, l'échantillon doit être placé au centre de champ magnétique et à un noeud de champ électrique. Si l'échantillon se trouve dans une région où le champ électrique n'est pas nul, il se produirait une absorption d'énergie non résonante.

L'échantillon doit donc être de très petites dimensions (diamètre 1 mm hauteur 1 cm), ce qui rend très difficile la préparation et le dosage des solutions à cause des faibles quantités mises en jeu.

L'instabilité du champ magnétique est supérieure à 10 P.P.M. pour le champ de 3000 gauss, l'inhomogénéité est donc de l'ordre de grandeur des largeurs de raies ; le signal obtenu est alors très déformé.

Pour éviter le phénomène de saturation, il faut utiliser une radiation incidente de faible puissance. A cause des faibles puissances permises pour les solutions $M-NH_3$, il est impossible d'utiliser le réglage automatique de fréquence. Lors de la résonance, la fréquence de la cavité varie ; ces variations incontrôlées nuisent à la reproductibilité du signal.

Ceci nous a conduit à utiliser un spectromètre à champ faible. Cette solution présente un inconvénient majeur, la diminution inévitable de la sensibilité avec la fréquence. Mais les avantages sont considérables : l'instabilité du champ devient négligeable devant la largeur de raie et il est possible d'utiliser des échantillons plus importants (dosage plus précis et préparation plus facile).

Nous avons utilisé un spectromètre R.M.N. large bande Varian fonctionnant à 16 Mc/s (unité R.F. V 4210 A, sonde V 4230 B) ; le champ magnétique statique, voisin de 6 gauss, est produit par des bobines de Helmutz donnant un champ très homogène.

La puissance de la radiation incidente a été déterminée expérimentalement de façon à éviter la saturation. Pour avoir une précision suffisante aux faibles concentrations, nous avons utilisé une modulation du champ magnétique statique (à la fréquence de 400 c/s) relativement forte (0,03 gauss). L'amplitude de la modulation est donc voisine de la largeur du signal, ce qui entraîne une distorsion du signal ; la double intégration numérique du signal obtenu ne correspond plus à la puissance absorbée par la résonance. Pour calculer cette puissance, P, il faut utiliser la correction proposée par Andrew (90). Si $f(x)$ est le signal dérivée obtenue en utilisant une modulation d'amplitude H_m , ($\hat{X} = H - H_0$), on démontre que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X f(X) dX = c^{te} . P . H_m \quad (IV.3)$$

Si l'amplitude de modulation est maintenue constante, l'intégrale (IV.3) donne une quantité proportionnelle à la puissance absorbée P(91). L'intégration numérique des enregistrements a été faite par la méthode de Simpson.

Pour les expériences à basses températures, les échantillons sont refroidis par un courant d'azote froid ; la régulation de la température à 1°C est obtenue en contrôlant le débit gazeux. La température au voisinage de l'échantillon est mesurée par thermocouple.

III. MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

La masse volumique de l'ammoniac liquide varie fortement avec la température : si une quantité d'ammoniac occupe à -75°C un volume v, le volume occupé à 25°C sera 1,2 v. Une telle variation oblige à un choix dans la construction d'un pycnomètre classique : soit surmonter

Le réservoir d'un tube calibré de faible section, ce qui permet des mesures précises mais limitées à un faible domaine de température, soit utiliser un tube de section plus importante, ce qui réduit inévitablement la précision des mesures mais permet l'étude dans une plus grande zone de température. Nous avons délibérément choisi la deuxième voie pour l'étude des solutions concentrées de potassium, car la précision atteinte était suffisante et parce que, les données étant inexistantes, nous voulions mesurer les masses volumiques de -70°C à $+20^{\circ}\text{C}$. La première méthode a été retenue pour une étude plus fine à -45°C et -34°C , étude qui nous a permis de préciser la variation du volume molaire apparent du potassium.

SOLUTIONS CONCENTREES

- Pycnomètre. Le réservoir des pycnomètres d'un volume voisin de 25 cm^3 , est surmonté d'un tube calibré de 0,9 mm de diamètre nominal (section moyenne $0,6264 \pm 0,0011\text{ cm}^2$) et de 15 cm de hauteur. Le tube calibré comporte trois marques régulièrement espacées ; le densimètre est étalonné pour chacun de ces trois repères avec de l'eau à $20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

- Mesures. Le pycnomètre contenant la solution est placé dans un bain d'alcool refroidi par une circulation d'alcool froid. La température de ce bain est réglée à $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ par une unité de régulation (unité Tacussel type R.T.P. 1), enregistrée et mesurée avec une résistance de platine et un enregistreur Tacussel (type EPL 1) équipé d'un tiroir de mesure de résistance (type T R P t). La distance séparant le ménisque de la solution et le repère le plus proche est mesurée à $\pm 0,005\text{ cm}$ par un cathétomètre.

- Erreurs. Théoriquement, la construction du pycnomètre et la précision des mesures devaient conduire, pour la détermination des masses volumiques, à une erreur relative de 0,005. En fait, l'erreur constatée expérimentalement est de l'ordre de 0,002 ; ceci peut être dû à plusieurs raisons. Dans la zone de concentration étudiée, les solutions sont opaques et l'on est

obligé de supposer qu'elles n'ont pas de ménisque. Pour les solutions les plus concentrées, l'erreur commise est faible car le ménisque est presque plat. Pour les solutions plus diluées, le ménisque est plus important ; la masse volumique est donc donnée par défaut. Une autre cause d'erreur provient du fait que la solution est en équilibre avec sa propre tension de vapeur. Il se produit une ébullition et une condensation permanentes à l'interface liquide-vapeur ; le niveau de la solution dans le capillaire est assez mal défini. Il est possible d'empêcher ce phénomène en plaçant au dessus de la solution une pression de gaz inerte (hélium) ; ceci complique la préparation et le dosage des solutions, c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette technique.

En tenant compte de ces causes d'erreur expérimentales, nous pouvons donner les masses volumiques avec une erreur d'une unité sur la troisième décimale.

SOLUTIONS DILUEES

Pour la zone de concentration intermédiaire, nous avons utilisé des pycnomètres constitués d'un réservoir de 22 cm³ environ surmonté d'un tube calibré de 0,3 cm de diamètre. Comme précédemment, l'étalonnage est fait avec de l'eau à $20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. La section moyenne du tube est déterminée en traçant la droite donnant le volume en fonction de la différence de hauteur entre le niveau de l'eau et le repère ; l'ordonnée à l'origine donne le volume V_0 du pycnomètre.

PREPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS

Les solutions sont préparées dans une ampoule annexe B (fig. (IV.2)). Après scellement en A, l'ensemble est immergé dans un bain à -40°C . La solution est amenée par basculement dans le pycnomètre qui est ensuite scellé en C. A la fin des mesures, le pycnomètre, qui contient la solution est pesé à température ambiante, puis refroidi à la température de l'azote liquide. Le densimètre est alors ouvert en E et relié rapidement à l'ensemble de récupération par l'intermédiaire du rodage F. Après pompage sous vide, l'ensemble est séparé de la rampe par scellement, puis amené lentement à -40°C . La solution

est alors transférée dans l'ampoule D et le densimètre est isolé par scellement. Après nettoyage, le pycnomètre est pesé, ce qui nous donne le poids de la solution. L'ammoniac est ensuite séparé du métal par distillation dans l'ampoule G ; la détermination de la quantité de métal et d'ammoniac se fait par la méthode décrite précédemment.

Cette méthode de préparation et de dosage, relativement compliquée, présente des avantages certains :

- Il est possible d'ajuster le niveau de la solution dans le pycnomètre à une température moyenne. On est donc certain de couvrir toute la gamme de température voulue avec une même solution.

- Lors des mesures, le volume libre au dessus de la solution est très petit devant le volume de la solution. On minimise ainsi la quantité d'ammoniac vaporisée et il est inutile de corriger le poids de la solution.

- Le poids de la solution est déterminé indépendamment du dosage.

- Le dosage est effectué sur toute la solution ; ceci nous permet de vérifier les différentes étapes du dosage. Nous avons toujours obtenu une bonne concordance entre le poids de la solution et poids d'ammoniac plus poids de métal et entre la quantité de métal obtenue par pesée et par dosage acide-base.

IV. MESURE DU COEFFICIENT DE TEMPERATURE DE LA CONDUCTIBILITE

CELLULE DE CONDUCTIBILITE SANS ELECTRODES

Pour étudier la conductibilité des solutions $M-NH_3$, nous avons été amenés à mettre au point une méthode de mesure sans électrodes. Les cellules classiques ne sont pas adaptées à notre problème, car le métal des électrodes catalyse la décomposition des solutions en amidure et la présence des passages verre-métal

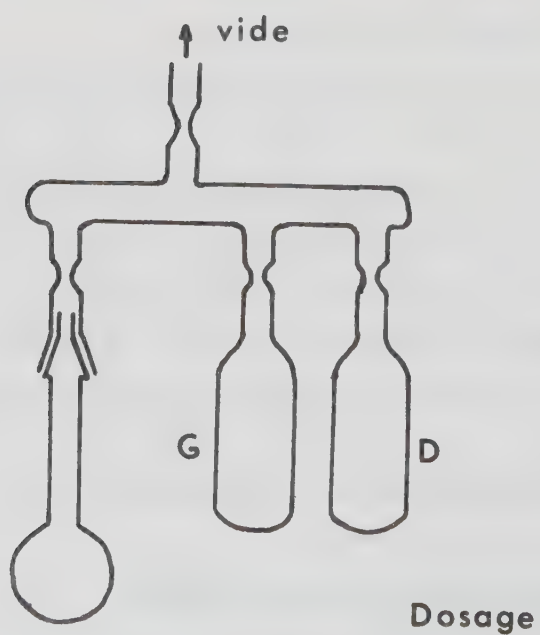
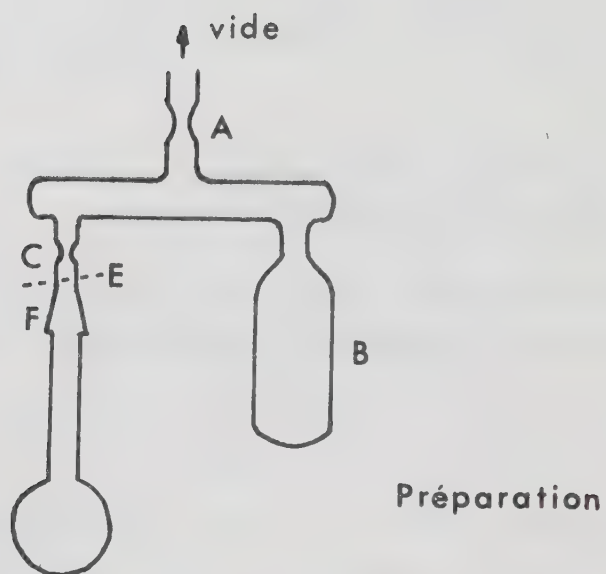


Fig.(IV 2). Mesure des masses volumiques. Préparation et dosage des solutions.

limité l'utilisation des cellules aux basses températures (pression de vapeur des solutions voisine de 1 Atm.). La méthode de mesure que nous avons développée repose sur le principe du pont à transformateur (92).

- Méthode directe. - Dans la méthode que nous avons utilisée pour les mesures cinétiques de décomposition des solutions (89), une spire de verre contenant la solution est fermée sur deux tores de mumétal bobinés (n spires). Le passage d'un courant alternatif dans une bobine induit un courant dans l'anneau de solution, courant qui induit une tension dans la seconde bobine (fig.(IV 3a)). La tension aux bornes de la bobine de détection est fonction du courant induit dans le liquide et, par conséquent, de la conductibilité de la solution.

Pour déterminer la conductibilité de la solution, nous mesurons l'impédance équivalente du quadripôle constitué par la cellule. Cette impédance est mesurée par un pont à transformateurs (pont Wayne-Keer B 221) qui donne les composantes réelle et imaginaire. Seule la composante réelle (conductance notée G) nous intéresse. Si l'anneau contient une solution de conductibilité spécifique σ , la réponse donnée par le pont suit la loi :

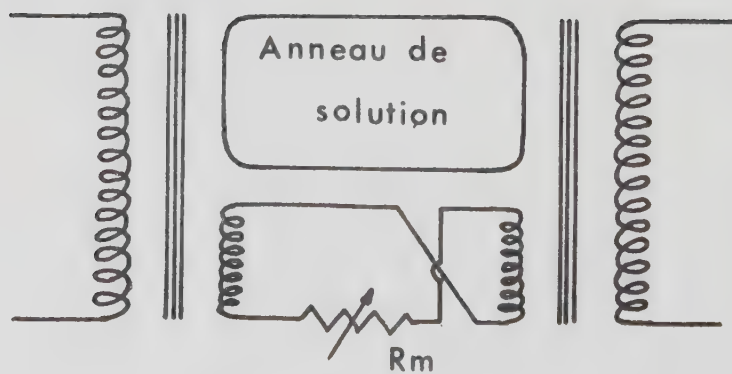
$$G = G_0 + A \cdot \sigma$$

Loi que l'on peut déduire du schéma de la cellule et du pont de mesure. Dans cette expression, A est une constante qui dépend du nombre de spires sur chaque tore et de la constante géométrique de l'anneau, $1/s$. Le terme G_0 est la mesure que l'on obtient pour une conductibilité nulle (cellule vide ou remplie de solvant).

Le terme G_0 est dû au couplage des bobines par mutuelle inductance. Pour mesurer des faibles conductibilités, il est indispensable d'utiliser des cellules de constante géométrique aussi faible que possible (spire de section assez grande et de longueur minimum). Les deux bobines sont donc nécessairement



. a .



. b .

Boucle de mesure

Fig.(IV 3). Principe de la mesure des conductibilités par la méthode sans électrodes.

a- méthode directe

b- méthode de zéro

très proches et il est impossible d'éliminer le couplage direct par mutuelle. Ce couplage dépend de la position des tores ; il est donc nécessaire de les maintenir dans une position relative fixe. G_c dépend également de la perméabilité magnétique du mumétal qui varie de façon non reproductible avec la température. Ces variations limitent fortement la précision des mesures.

- Méthode de Zéro. - Tous les matériaux

à forte perméabilité magnétique présentent des variations non reproductibles de la perméabilité aux basses températures (-75°C). Pour obtenir des mesures précises, il fallait s'affranchir des propriétés des tores et utiliser une méthode de zéro. Pour cela nous nous sommes inspirés du fonctionnement du pont Wayne-Kerr(92) et des méthodes décrites par Naiditch (93).

Si l'on place en parallèle sur la boucle de liquide, de résistance R_X , une spire croisée fermée sur une résistance variable R_M , la tension aux bornes de la bobine de détection sera nulle quand les résistances de deux boucles seront égales (figure (IV 3b)). En effet, les flux induits dans le noyau du tore détecteur par les courants des deux boucles seront égaux mais de signes opposés. On peut donc mesurer directement la résistance de l'anneau de liquide et en déduire la conductibilité spécifique de la solution si l'on connaît la constante géométrique de l'anneau $k = l/s$

$$\sigma = k/R$$

Si l'on bobine n_1 et n_2 spires sur chaque tore dans le circuit de mesure, on peut montrer que la tension aux bornes de la bobine de détection sera nulle lorsque :

$$R_M = n_1 \cdot n_2 \cdot R_X$$

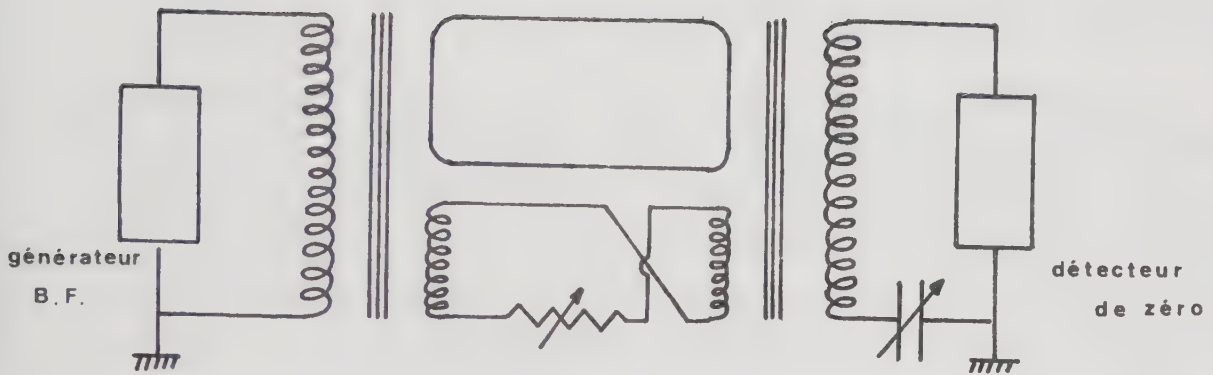
La conductibilité spécifique sera donc :

$$\sigma = \frac{k}{R_X} = \frac{k \cdot n_1 \cdot n_2}{R_M} = \frac{k'}{R_M}$$

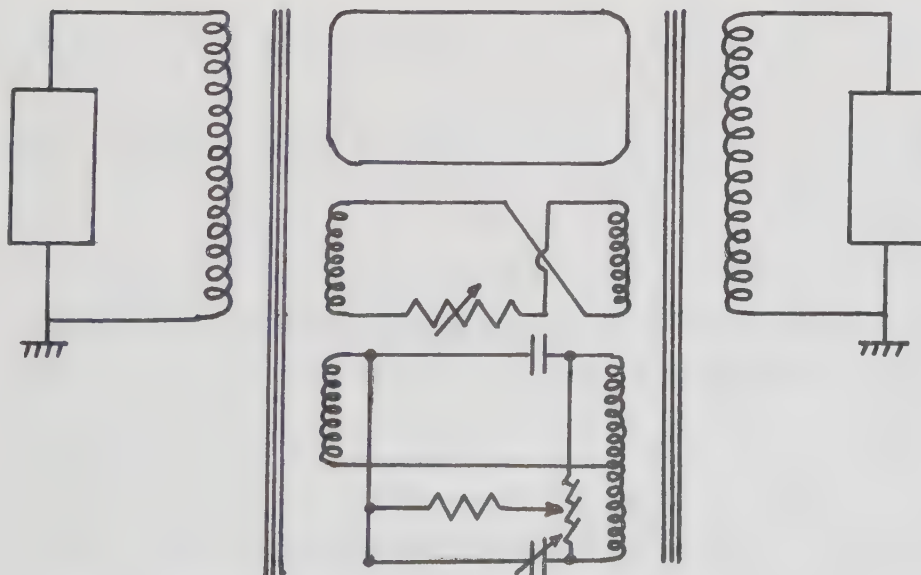
Ceci revient à multiplier la constante géométrique de la cellule par le produit $n_1 \cdot n_2$.

Même en plaçant les deux tores dans un même plan, il existe un couplage direct entre les tores. Il faut cependant éliminer ce couplage car il se traduit par une tension aux bornes de la bobine de détection ; cette tension entraîne une incertitude importante sur la détermination de R. Le couplage (inductif) peut être annulé en plaçant une capacité variable en série avec la bobine de détection (figure (IV 4a)). Un autre procédé consiste à créer dans le noyau du tore détecteur un flux opposé à celui créé par le couplage par mutuelle. La figure (IV.4b) montre le dispositif employé dans le pont Wayne-Kerr pour résoudre ce problème ; un tel dispositif permet de créer un flux de signe, d'intensité et de phase variables. Ce dispositif de compensation, qui semble satisfaisant, présente toutefois des inconvénients. Le couplage par mutuelle varie avec la perméabilité magnétique ; le réglage de la compensation doit donc être refait à chaque variation de température. Pour faire ce réglage, la spire de liquide doit être coupée par retournement de la cellule ; cette manipulation, qui doit être répétée souvent, est assez délicate. C'est pourquoi nous avons retenu le premier dispositif : capacité variable en série avec la bobine de détection.

Le schéma donné dans la figure (IV.4a) n'est pas le schéma équivalent exact du système. Si l'on remplace l'anneau de liquide par un conducteur fermé sur une résistance connue R_C , on observe pour les grandes valeurs de R_C , un écart entre la résistance R_C et la valeur de la résistance R_M qui annule la tension aux bornes du détecteur. Cet écart varie avec la fréquence. Nous ne sommes pas parvenus à établir le schéma équivalent exact. Cependant, si on se limite à des résistances inférieures à 500Ω et en utilisant la fréquence optimum propre à chaque cellule, il est possible de mesurer la résistance d'une boucle de solution avec une précision de l'ordre de 0,2%. Comme il est difficile d'abaisser la constante géométrique de la cellule en dessous de 15 cm^{-1} , nous pouvons mesurer des conductibilités spécifiques supérieures à $3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



.a.



.b.

Fig.(IV 4). Compensation du couplage direct entre les tores émetteur et récepteur.

à mieux que 0,5%. Pour les faibles résistances, nous devons nous limiter à 20 Ω pour conserver une précision suffisante (lectures faites à $\pm 0,1 \Omega$). Ceci n'impose pas une limite supérieure de mesures de conductibilité, car il est toujours possible de ramener la résistance de l'anneau de solution entre 500 Ω et 20 Ω en jouant sur la constante de cellule ou en modifiant le nombre de tours n_1 et n_2 dans la spire de mesure.

- Réalisation pratique. - Les tores utilisés sont en ferrite (dimensions 36x22x15 Coprim type K 300-501 D5A). Le bobinage, à spires jointives, est réalisé avec du fil de cuivre émaillé 8/10 ou 9/10. Les bobines sont ensuite recouvertes d'une couche protectrice d'araldite. Les tores de ferrite ont été préférés à ceux de mumétal pour des raisons de tenue mécanique.

Le générateur utilisé est un générateur Philips type 5210. Le détecteur accordé (G.R.C. type 1232 A) a une sensibilité limite de 3 μ V pleine échelle.

Les résistances du circuit de mesure (de 0 à 11 111,1 Ω par pas de 0,1 Ω) sont sans self et peuvent être utilisées à fréquence élevée (0,5 Mc/s). La précision de la boîte est de $3 \cdot 10^{-4}$ (boîte Otecna type 2307).

La boucle de mesure est réalisée avec du fil de cuivre isolé (12/10) afin d'obtenir une résistance inférieure à la résiduelle de la boîte (0,03 Ω).

Dans les cellules, les tores sont placés côte à côtes et maintenus dans une position relative fixe par un pont d'araldite. Le bloc formé par les tores est laissé libre par rapport à l'anneau réalisé en verre Pyrex. Un collage n'est pas possible à cause de la trop grande différence entre les coefficients de dilatation du verre et de l'araldite et en raison des tensions dans la boucle de verre (la présence des tores interdit le recuit de la cellule qui sera donc très fragile).

- Etalonnage des cellules. - Puisque nous devons ramener la résistance de la boucle de solution entre 20 et 500 Ω , l'étalonnage des cellules est réalisé à 25°C avec des solutions concentrées de KCl et de HCl (jusque 5M). Les conductibilités spécifiques de ces solutions ont été mesurées par une cellule classique intermédiaire dont la constante a été déterminée par comparaison avec une cellule de référence. La constante de cette cellule a été mesurée par la méthode proposée par Lind (94).

Les constantes des cellules sont connues à $\pm 1\%$. Cette précision, satisfaisante, n'est cependant pas suffisante pour le calcul du coefficient de température vrai de la conductibilité (voir Ch. II).

La méthode de mesure que nous avons adaptée permet de mesurer les conductibilités supérieures à 0,03 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Elle pourrait être étendue aux conductibilités plus faibles en contrôlant le couplage direct entre les tores.

MESURE DE LA RESISTANCE DES SOLUTIONS METAL-AMMONIAC.

Les solutions sont préparées selon la méthode décrite précédemment. Avant les dernières étapes de la préparation, la cellule, retournée, est lavée plusieurs fois par condensation d'ammoniac, car elle ne peut être dégazée à cause de la présence des tores, et de la fragilité de la cellule. Sur la cellule, nous avons prévu quelques ampoules qui permettent de concentrer légèrement la solution en élevant de petites quantités d'ammoniac.

Les mesures sont faites environ tous les deux degrés en montant et en descendant la température, ce qui permet de vérifier l'absence de décomposition. L'expérience est arrêtée dès que l'on observe un écart entre deux mesures faites à une même température.

CONCLUSION GENERALE

En conclusion de cette étude, nous désirons souligner les points suivants :

Pour les solutions diluées, de nature électrolytique, à la suite de mesures de susceptibilité magnétique et de nouveaux calculs sur la conductibilité des solutions de sodium, nous confirmons la validité des équilibres proposés par Becker, Lindquist et Alder. Les principales propriétés des solutions peuvent s'interpréter par deux équilibres entre quatre espèces différentes : M^+ , ion solvaté, e^- électron solvaté, M , paire d'ions, M_2 quadrupole formé par deux électrons et deux ions maintenus par interaction électrostatique. Nous donnons des valeurs sûres pour ces constantes d'équilibres, pour le sodium et le potassium.

Dans la région de concentration intermédiaires, les mesures de masse volumique et de conductibilité, indiquent que la transition non métal-métal commence vers $x_2 = 0,01$ pour les solutions de sodium et vers $x_2 = 0,02$ pour celles de potassium. Ces différences peuvent s'interpréter par la solvation différente des ions métalliques.

Les calculs thermodynamiques que nous avons effectués conduisent à une valeur fortement positive de l'entropie standard de l'électron solvaté dans l'ammoniac. Une telle valeur contribue à la stabilité thermodynamique et cinétique de l'électron solvaté dans l'ammoniac.

Cette étude ne prétend pas être une explication définitive et complète mais plus modestement une contribution à la compréhension des propriétés très particulières des solutions métal-ammoniac. Dans ce travail nous avons laissé bien des points d'interrogation qui sont autant d'incitations à persévérer dans l'étude théorique et expérimentale.

Dans l'étude des solutions diluées, nous nous sommes heurtés au problème de l'association des ions dans l'ammoniac liquide. Il serait intéressant de déterminer les constantes de ces associations par d'autres méthodes que la conductibilité (mesures d'activité par f.e.m. de pile, dosage par NH_4^+) et de vérifier ainsi la théorie de l'association.

Dans la région de concentrations intermédiaires, les méthodes mises au point pour l'étude du volume molaire apparent du métal et du coefficient de température de la conductibilité peuvent être appliquées aux solutions de lithium et de césium. La solvatation des ions, très différente pour Li^+ et Cs^+ , doit entraîner des particularités dans les résultats.

Ces quelques suggestions ne sont pas limitatives. En effet, le sujet de recherche que présentent les solutions métal-ammoniac, apparemment bien défini, est vaste et complexe ; l'intérêt n'en sera pas prochainement épuisé.

ANNEXE I

CONDUCTIBILITE DES SOLUTIONS DE SELS DANS LES SOLVANTS DE FAIBLE CONSTANTE DIELECTRIQUE

L'interprétation de la conductibilité électrique des solutions de sels dans les solvants de faible constante diélectrique fait l'objet de discussions. L'interprétation proposée récemment par Justice (19,20) est critiquée par Fuoss (95,96). Nous avons basé notre étude de la conductibilité des solutions Na-NH_3 sur les travaux et les conclusions de Justice. C'est pourquoi nous donnons ici les raisons qui nous ont amenés à préférer cette interprétation.

Dans les solvants de faible constante diélectrique, la conductibilité équivalente, Λ , d'une solution d'électrolyte de concentration c est donnée par le système d'équations suivant :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - S(c\gamma)^{1/2} + E'(c\gamma)\text{Ln}(c\gamma) + J(c\gamma) + J_{3/2}(c\gamma)^{3/2} \quad a$$

$$K_A = \frac{1 - \gamma}{c \gamma^2 \frac{f_+}{f_-}} \quad b \text{ (I.7)}$$

$$\text{Ln } f_{\pm} = - \frac{K q}{1 + K R_F} \quad c$$

Dans ces expressions, Λ_0 est la conductibilité équivalente limite K_A la constante d'association en paires d'ions, γ la fraction d'ions libres (non associés). Les coefficients S et E' sont fonction des propriétés du solvant (constante diélectrique, coefficient de viscosité) de la température et de Λ_0 . Les coefficients J et $J_{3/2}$ sont également fonction d'une distance caractéristique R_J et $R_{J_{3/2}}$.

Une distance caractéristique, R_f , apparaît également dans l'expression du coefficient d'activité ionique moyen $f_{\pm}$ (équation (I.7c)). Dans cette expression, K est le paramètre de Debye (inverse du rayon de l'atmosphère ionique), et q la distance de Bjerrum. Les expressions des différents paramètres et coefficients sont données à la fin de cette annexe.

De nombreuses exploitations de mesures expérimentales ont été faites en négligeant le terme en $c^{3/2}$ dans l'équation (I.7). Les paramètres Λ° , K_A , et J sont ajustés par la méthode des moindres carrés pour rendre minimum l'écart-type de la série de mesures. De ces analyses on peut tirer les conclusions suivantes :

- la précision des ajustements diminue toujours quand la constante diélectrique du solvant décroît.

- les valeurs R_J déduites des coefficients J , calculés pour un même sel, augmentent lorsque la constante diélectrique du solvant diminue. Les coefficients J , et donc R_J , varient également avec la valeur choisie pour R_f dans l'expression de la loi d'activité. Si l'on donne à R_f des valeurs correspondant à la somme des rayons cristallographiques des ions, R_J devient trop grand pour représenter une distance entre deux ions en contact. C'est en prenant $R_f = 0$ (loi limite de Debye-Hückel) que l'on obtient des distances R_J voisine des rayons cristallographiques.

Justice (19,20) a exploité des mesures de conductibilité d'halogénures alcalins dans des mélanges eau-dioxanne et eau-tétrahydrofurane permettant de couvrir une grande gamme de constantes diélectriques ($10,0 < D < 78,4$).

L'exploitation^{des} données expérimentales a été faite en tenant compte du coefficient $J_{3/2}$ et en le posant égal à zéro ; les trois lois d'activité ont été utilisées : $R_f = 0$, a ou q . Les écart-types minimum ont toujours été obtenus en tenant compte du coefficient $J_{3/2}$ et en posant $R_f = q$; les distances R_J et $R_{J_{3/2}}$, déduites des coefficients J et $J_{3/2}$ déterminés par moindres carrés, sont alors égales à q (à l'incertitude près).

Ces constatations ont amené Justice à confirmer l'hypothèse suivante : l'association des ions dans les solvants de faible constante diélectrique est du type proposé par Bjerrum. Cet auteur(9) a montré que la probabilité de trouver un anion à une distance R d'un cation passe par un minimum pour une valeur R telle que :

$$R = q = \frac{\epsilon^2}{2DkT}$$

(où ϵ est la charge de l'électron, k la constante de Boltzman, D la constante diélectrique). Pour $R < q$, la probabilité augmente rapidement quand R diminue ; l'attraction coulombienne est alors beaucoup plus grande que l'énergie thermique kT (pour $R = q$, l'énergie coulombienne est 2kT).

Si R est supérieur à q, la probabilité croît lentement. Un cation et un anion distants de $R < q$ doivent ^{être} considérés comme associés.

Pour une température donnée, la distance q n'est fonction que de la constante diélectrique du solvant ; elle est indépendante de la nature du sel. La fraction d'ions associés se calcule en intégrant la probabilité de trouver un anion à une distance R d'un cation entre les bornes a et q. La distance a représente réellement la distance minimum d'approche, distance centre à centre séparant deux ions en contact. La constante d'équilibre est donné par la relation de Bjerrum.

$$K_A = \frac{1}{K_1} = \frac{4 \pi N_0 \beta^3}{1000} \int_2^b e^Y Y^{-4} dY = \frac{4 \pi N_0 \beta^3}{1000} Q(b) \quad (A 1)$$

où N_0 est le nombre d'Avogadro, $\beta = \frac{\epsilon^2}{DkT}$, et $b = \frac{\epsilon^2}{aDkT}$.

La fonction Q (b) a été calculée et tabulée pour différentes valeurs de b(9). La distance minimum d'approche, a, peut donc se déduire de la constante d'association. Les distances calculées pour CsBr dans différents mélanges eau-dioxanne et eau-tétrahydrofurane sont

voisines de la somme des rayons cristallographiques (20).

Une exploitation analogue (21) a été menée pour les mesures expérimentales (97) très précises de la conductibilité des solutions de KI dans l'ammoniac liquide à -34°C (concentration des solutions comprises entre $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Les distances R_J et $R_{J_{3/2}}$ déduites des coefficients J et $J_{3/2}$, calculés par la méthode $^{3/2}$ des moindres carrés, sont égales à la distance de Bjerrum, q . La constante d'association, $K_A = 253 \pm 52$ conduit à une distance minimum d'approche égale à $5 \text{ \AA}$ (21).

Les conclusions de Justice nous semblent plus satisfaisantes que celles déduites des exploitations dans lesquelles le terme en $(c)^{3/2}$ est négligé. Dans l'interprétation de Justice, c'est la même distance caractéristique (distance de Bjerrum) qui intervient dans la loi d'activité et dans les coefficients J et $J_{3/2}$. A la différence du paramètre a des exploitations antérieures, le paramètre q a une signification physique bien précise. La théorie de Bjerrum rend compte de la courbure observée pour la variation de $\log K_A$ en fonction de $1/D$. La constante d'association de Fuoss :

$$K_A = \frac{4 \eta N_0 a^3}{3000} \exp (b)$$

ne peut interpréter la courbe obtenue. Enfin, les conclusions de Justice sont valables pour une grande gamme de constante diélectrique.

Par la conductibilité des solutions Na-NH_3 , nous voulions atteindre la constante K_2 . Il fallait donc étendre les calculs aux solutions relativement concentrées (dans lesquelles l'association des spins électroniques n'est pas négligeable). L'exploitation de Justice peut s'appliquer aux solutions de KI dans l'ammoniac liquide de concentration inférieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (21).

C'est à la suite de ces constatations que nous avons appliqué le système d'équations (I.7) aux solutions Na-NH_3 .

Remarque. Dans leur exploitation des mesures expérimentales de Kraus, Evers et Frank (18) ont utilisé la loi de Shedlovsky et la loi limite de Debye-Huckel pour le coefficient d'activité. La représentation graphique de la relation (I.5) donne une droite ; les paramètres de cette droite donnent les constantes K_1 et K_2 . Nous avons refait le même calcul en utilisant la loi étendue de Debye-Hückel (le paramètre a est pris arbitrairement égal à $5 \text{ \AA}$). La représentation graphique n'est plus une droite ; on ne peut en déduire les constantes. En utilisant la loi de Bjerrum on obtient une horizontale ; $K_2 = 0$. Les résultats obtenus dans les trois cas sont contradictoires. Il faut donc être très prudent dans le choix des lois théoriques utilisées.

Nous donnons ci-dessous les expressions des différents coefficients et paramètres du système d'équations (I.7) ; ces fonctions sont tirées de la référence (98) et des références (19) et (20) pour le coefficient $J_{3/2}$.

$$S = \alpha_0 \Lambda_0 + \beta_0$$

$$\alpha_0 = 0,8204 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2}$$

$$\beta_0 = 82,51 / \eta (DT)^{1/2}$$

$$E' = E'_1 \quad \circ - E'_2$$

$$E'_1 = \frac{1}{24} \left(\frac{K}{C^{1/2}} \right)^2 q^2 b^2$$

$$E'_2 = \frac{1}{16} \left(\frac{K}{C^{1/2}} \right) q^b \beta_0$$

$$J = \sigma_1 \Lambda_0 + \sigma_2$$

$$\sigma_1 = 2 E'_1 \left[h(b) + 0,9074 + \ln \left(\frac{K}{C^{1/2}} q \right) \right]$$

$$\sigma_2 = \alpha_0 \beta_0 + \frac{11}{12} \left(\frac{K}{C^{1/2}} \right) q \beta_0 - 2 E'_2 \left[1,0170 + \ln \left(\frac{K}{C^{1/2}} q \right) \right]$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1) / b^3$$

$$J_{3/2} = \left[\left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{3/2} + \left(\frac{\Delta X \sigma}{X} \right)_{3/2} + \left(\frac{\Delta P}{X} \right)_{3/2} \right] \quad \Lambda_0 = \beta \left[\sigma_1 + \left(\frac{\Delta X \sigma}{X} \right) \right]$$

$$- \left(\frac{K}{c^{1/2}} \right)^2 q \beta - \frac{K}{c^{1/2}} q \alpha_0 \beta_0$$

$$\left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{3/2} = \left(\frac{K}{c^{1/2}} \right)^3 q^3 b^3 \frac{\sqrt{2}}{24} \left(-\frac{1}{b^3} - \frac{2.21}{b^2} + \frac{1.008}{b} \right)$$

$$\left(\frac{\Delta X \sigma}{X} \right)_{3/2} = E'_2 \frac{K}{c^{1/2}} q \left(0.06861 + \frac{0.28452}{b} \right) \frac{8}{\Lambda_0}$$

$$\left(\frac{\Delta P}{X} \right)_{3/2} = -\frac{1}{12} \left(\frac{K}{c^{1/2}} \right)^3 q^3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{b-1}{b} \right)$$

$$\left(\frac{\Delta X \sigma}{X} \right) = \left(\sigma_2 - \alpha_0 \beta_0 - \frac{K}{c^{1/2}} q \beta_0 \right) \frac{1}{\Lambda_0}$$

Le terme $\frac{\Delta X}{X}$ représente la fraction du champ électrique X due aux effets de relaxation et d'électrophorèse. ΔX_v est le terme hydrodynamique du champ de relaxation. ΔP est une force due à la perturbation de l'atmosphère ionique sous l'effet du champ électrique.

D : constante diélectrique du solvant

η : coefficient de viscosité du solvant

$$q = \frac{\epsilon^2}{2DkT} \quad \text{distance caractéristique de Bjerrum}$$

$$b = \frac{\epsilon^2}{RDkT} \quad b = 2 \text{ si } R \text{ est pris égal à } q$$

$$\frac{K}{c^{1/2}} = \left(\frac{4 \eta N_0 \epsilon^2}{1000 DkT} \right)^{1/2}$$

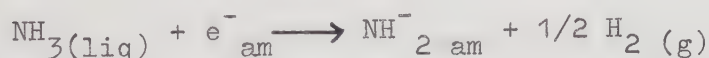
K est l'inverse du rayon de l'atmosphère ionique. $\frac{K}{c^{1/2}}$ est indépendant de la concentration.

Remarque. Dans les expressions des différents coefficients, nous avons remplacé a par q .

ANNEXE II

ENTROPIE DE L'ELECTRON SOLVATE DANS L'AMMONIAC A 25°C

La constante d'équilibre de la réaction de décomposition de l'ammoniac par l'électron solvaté :



a été mesurée expérimentalement à 25°C par Jolly (68). Cette constante, $K = 10^{4,7}$, conduit à la variation d'enthalpie libre de la réaction, $\Delta G^\circ = -6,5 \text{ Kcal/mole}$.

Cette variation d'enthalpie libre est égale à :

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f \text{NH}_2^-_{\text{am}} + 1/2 \Delta G^\circ_f \text{H}_2(\text{g}) - \Delta G^\circ_f e^-_{\text{am}} - \Delta G^\circ_f \text{NH}_3(\text{liq})$$

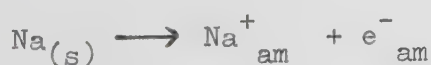
Cette relation et les valeurs de la Table (A.1) nous permettent de calculer l'enthalpie libre de formation de l'électron solvaté dans l'ammoniac à 25°C :

$$\Delta G^\circ_f e^-_{\text{am}} = 44,2 \text{ Kcal/mole}$$

A partir de cette valeur et en considérant quatre réactions différentes dans lesquelles intervient l'électron, nous pouvons calculer quatre valeurs de l'entropie de l'électron solvaté (entropie relative à celle de l'ion H^+).

1. - DISSOLUTION DU SODIUM DANS L'AMMONIAC

Gunn (62) a mesuré la chaleur de dissolution du sodium dans l'ammoniac à 25°C.



Pour éviter les effets d'association, nous prenons la valeur donnée pour la solution la plus diluée, soit $\Delta H^\circ = - 0,6 \text{ Kcal/mole}$. Pour la réaction de dissolution nous calculons :

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f \text{Na}^+_{\text{am}} + \Delta G^\circ_f \text{e}^-_{\text{am}} - \Delta G^\circ_f \text{Na}_{(\text{s})} = 0,6 \text{ Kcal/mole}$$

La variation d'entropie au cours de la réaction se déduit facilement de H° et de G° :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = - 4,0 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

De l'expression de ΔS° :

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{Na}^+_{\text{am}} + S^\circ \text{e}^-_{\text{am}} - S^\circ \text{Na}_{(\text{s})}$$

on déduit :

$$S^\circ \text{e}^-_{\text{am}} = - 6,8 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

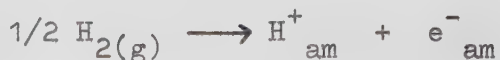
2. - DISSOLUTION DU POTASSIUM DANS L'AMMONIAC

Nous pouvons appliquer au potassium le même raisonnement que précédemment. La valeur $\Delta H^\circ = -2,1 \text{ Kcal/mole}$ mesurée par Gunn (62) pour les solutions très diluées et les différentes grandeurs données dans la Table (A.1) conduisent à :

$$S^\circ \text{e}^-_{\text{am}} = - 7,1 \text{ cal/mole.} (^\circ\text{C})$$

3. - REACTION DE FORMATION DE L'ELECTRON SOLVATE

Dans l'ammoniac liquide, la réaction de formation de l'électron solvate s'écrit :



Pour cette réaction, $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f e^-_{am}$ et $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f e^-_{am}$

puisque l'ion H^+_{am} est pris comme référence. La variation d'entropie au cours de la réaction est donc égale à :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = - 22,8 \text{ cal/mole.} (^\circ C)$$

D'autre part, nous pouvons écrire :

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{e^-_{am}} + S^\circ_{H^+_{am}} - 1/2 S^\circ_{H_2(g)}$$

On en déduit :

$$S^\circ_{e^-_{am}} = - 7,2 \text{ cal/mole.} (^\circ C)$$

4. - REACTION DE DECOMPOSITION DE L'AMMONIAC

Nous avons vu plus haut que la variation d'enthalpie libre de cette réaction se déduit de l'expérience. La variation d'enthalpie, ΔH° , est égale à :

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f NH_2^-_{am} + 1/2 \Delta H^\circ_f H_2(g) - \Delta H^\circ_f e^-_{am} - \Delta H^\circ_f NH_3(liq)$$

$$\Delta H^\circ = - 11,5 \text{ Kcal/mole}$$

La variation d'entropie est donc égale à :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = - 16,7 \text{ cal/mole.} (^\circ C)$$

de plus :

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{NH}_2^- \text{ am}} + 1/2 S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} - S^\circ_{\text{e}^- \text{ am}} - S^\circ_{\text{NH}_3(\text{liq})}$$

On calcule facilement :

$$S^\circ_{\text{e}^- \text{ am}} = -7,4 \text{ cal/mole. (}^\circ\text{C)}$$

Par quatre méthodes différentes, nous aboutissons sensiblement à la même valeur de l'entropie relative de l'électron solvaté dans l'ammoniac à 25°C. Nous retiendrons la valeur moyenne :

$$S^\circ_{\text{e}^- \text{ am}} = -7,2 \text{ cal/mole. (}^\circ\text{C)}$$

	ΔH° Kcal/mole	ΔG° Kcal/mole	S° Kcal/mole.(°C)
$\text{H}_2(\text{g})$	0 (a)	0 (a)	31,2 (b)
$\text{NH}_3(\text{liq})$	-16,1(c)	- 2,7 (c)	24,7 (c)
$\text{Na}(\text{s})$	0 (a)	0 (a)	12,2 (b)
$\text{K}(\text{s})$	0 (a)	0 (a)	15,2 (b)
H^+_{am}	0 (d)	0 (d)	0 (d)
$\text{NH}_2^-_{\text{am}}$	9,8(e)	35,0 (f)	-15 (f)
Na^+_{am}		-43,6 (f)	15 (f)
K^+_{am}		-47,0 (f)	15,2 (f)
e^-_{am}	37,4 (f)	44,2 (g)	

(a) par définition

(b) référence (66)

(c) référence (88)

(d) l'ion H^+_{am} est choisi comme référence pour calculer les

grandeurs thermodynamiques des ions.

(e) valeur donnée par Coulter(67) à -35°C transposée à 25°C sans correction

(f) référence (61)

(g) calculé précédemment

TABLE (A.1)

Fonctions thermodynamiques des espèces à l'état pur ou en solution dans l'ammoniac liquide à 25°C.

ANNEXE III

CONSTANTE DE DISSOCIATION DE L'AMMONIAC LIQUIDE

La constante de dissociation de l'ammoniac liquide est assez mal connue. Peu de chercheurs se sont intéressés à ce sujet, et les valeurs données varient fortement suivant les auteurs. Les résultats ont été obtenus soit par méthodes électrochimiques, soit par des calculs thermodynamiques.

Les méthodes électrochimiques (99-102) sont celles qui ont permis d'obtenir le produit ionique de l'eau. Elles consistent à mesurer la f.e.m. de la pile :



De cette f.e.m. on peut déduire la constante de dissociation de l'ammoniac à condition de connaître les activités des ions $\text{NH}_4^+ \text{ am}$ et NH_2^- dans la solution de concentration c . Comme il n'existe pas de mesures directes d'activité, les auteurs ont estimé les constantes d'association des sels en solution et calculé le coefficient d'activité à l'aide d'une loi théorique. Les différentes hypothèses (qui nous semblent peu justifiées) expliquent les différences importantes dans les constantes de dissociation données dans la Table (A.2).

Les méthodes thermodynamiques (67,88) consistent à déterminer les enthalpies libres de formation des ions $\text{NH}_4^+ \text{ am}$ et NH_2^- et de l'ammoniac liquide. Les calculs demandent de nombreuses étapes et quelques hypothèses pour compléter les données manquantes (activités, chaleurs de réaction).

Dans la Table (A.2) nous donnons les différentes valeurs de la constante d'ionisation de l'ammoniac liquide. Comme Charlot et Trémillon (103), nous préférons retenir les valeurs proposées par Coulter. Ces valeurs nous semblent préférables car elles sont les plus proches de l'expérience et car les hypothèses faites sont logiques.

Auteur	T (°C)	K_i	Méthode
FREDENHAGEN(99)	- 70	10^{-22}	Electrochimie
HERLEM (100)	- 60	10^{-32}	"
PLESKOV (101)	- 50	$10^{-32,7}$	"
CUEILLERON (102)	: - 50	10^{-29}	"
COULTER (67)	- 35	$10^{-32,5}$	Thermodynamique
	+ 25	$10^{-27,7}$	"
JOLLY (88)	+ 25	$10^{-29,8}$	"

TABLE (A.2)

Constante d'ionisation de l'ammoniac liquide. .

BIBLIOGRAPHIE

1. KRAUS C.A.
J. Am. Chem. Soc. (1908) 30 1323
2. Chemistry in non aqueous ionizing solvents. Volume I
Edité par G. JANDER H. SPANDAU C.C..ADDISON
Distribué par INTERSCIENCE PUBL. (N.Y.) 1963
3. BECKER E.C. LINDQUIST R.H. ALDER B.J.
J. Chem.Phys. (1956) 25 971
4. KRAUS C.A.
J. Am.Chem. Soc. (1921) 43==749
5. HUSTER E.
Ann. Phys. (1938) 33 477
6. FREED S. SUGARMAN N.
J. Chem. Phys. (1942) 11 354
7. HUTCHISON C.A. PASTOR R.C.
J. Chem.Phys. (1953) 21 1959
8. EVERS E.C. FRANK P.W.
J. Chem.Phys. (1959) 30 61
9. Physicochemical properties of electrolytic solutions (3° édition)
HARNED H.S. OWEN B.B.
Distribué par REINHOLD PUBL. (N.Y.) 1958
10. EVERS E.C. LONGO F.R.
J.Phys. Chem. (1966) 70 426
11. ARNOLD E. PATTERSON A.
dans Solutions Métal-Ammoniac
Edité par G. LEPOUTRE M.J. SIENKO
Distribué par BENJAMIN INC. (N.Y.) 1964) p. 285
12. GOLDEN S. GUTTMAN C. TUTTLE T.R.
J. Am. Chem. Soc. (1965) 87 155
13. O'REILLY D.E.
J. Chem. Phys. (1964) 41 3729

14. ACRIVOS J.V.
dans solutions Metal-Ammoniac (référence 11) p. 109
15. DEWALD R.R. ROBERTS J.H.
J. Phys. Chem. (1968) 72 4224
16. DEWALD R.R.
J. Phys. Chem. (1969) 73 2615
17. DEWALD R.R. BROWALL K.W.
à paraître
18. FUOSS R.M.
Rev. Pure and Appl. Chem. (1968) 18 125
19. JUSTICE J.C.
J. Chim. Phys. (1968) 65 353
20. JUSTICE J.C. BURY R. TREINER C.
J. Chim. Phys. (1968) 65 1708
21. JUSTICE J.C.
Communication personnelle
22. MONOSZON A.M. PLESKOV V.A.
Z. Physik. Chem. (1931) 156 A 176
23. MONOSZON A.M. PLESKOV V.A.
J. Phys. Chem. (URSS) (1932) 3 221
24. FUOSS R.M. KRAUS C.A.
J. Am. Chem. Soc. (1933) 55 1019
25. OLOVSSON I.
Acta Cryst. (1965) 18 879
26. CORSET J.
Thèse. Bordeaux (1967)
27. JOLLY W.L.
dans Progress in Inorganic Chemistry Vol. I
Edité par F.A. COTTON
Distribué par INTERSCIENCE PUBL. (N.Y.) 1959 p. 235
28. DAS T.P.
Dans Advances in Chemical Physics
Edité par I. PRIGOGINE
Distribué par INTERSCIENCE PUBL. (N.Y.) 1962 p. 303

29. THOMPSON J.C.
dans The Chemistry of Non-Aqueous Solvents (Vol.II)
Edité par J.J. LAGOWSKI
Distribué par ACADEMIC PRESS (N.Y.) 1967 p. 265
30. ORGELL C.W. FILBERT A.M. EVERS E.C.
dans Solutions Metal-Ammoniac (référence 11) p. 67
31. GUNN S.R.
dans Solutions Métal-Ammoniac (référence 11) p. 76
32. BRENDLEYW.H. EVERS E.C.
dans Solvated Electron
Edité par R.F. GOULD
Advances in Chemistry Series N° 50 Am. Chem. Soc. (1965)
p. 111
33. GUNN S.R.
J. Chem. Phys. (1967) 47 1174
34. SCHINDEWOLF U.
Angew. Chem. Internat. Edit. (1968) 7 190
35. GOLD M. JOLLY W.L. PITZER K.S.
J. Am. Chem. Soc. (1962) 84 2264
36. LELIEUR J.P. CHIEUX P. LEPOUTRE G.
Compt. Rend. Acad. Sc. (1969) 268 C 1991
37. DYE J.L.
Communication faite au Colloque WEYL II
Cornell University ITHACA (N.Y.) juin 1969
38. LEPOUTRE G. LELIEUR J.P.
Communication faite au Colloque WEYL II
Cornell University ITHACA (N.Y.) juin 1969
39. KIKUCHI S.
J. Soc. Chim. Ind. Jap. (1944) 47 488
40. LO R.
Z. Anorg. Allgem. Chem. (1966) 344 230
41. JOHNSON W.C. MEYER A.W.
J. Am. Chem. Soc. (1932) 54 3621

42. HUTCHISON C.A. O'REILLY D.E.
J. Chem. Phys. (1961) 34 163
43. BRENDLEY W.H.
Ph. D. dissertation Univ. of Pennsylvania (1955)
44. ORGELL C.W.
Ph. D. dissertation Univ. of Pennsylvania (1963)
45. KRUH R.F. PETZ J.I.
J. Chem. Phys. (1964) 41 890
46. MARSHALL P.R.
J. Chem. Eng. Data (1962) 7 399
47. JOHNSON W.C. MEYER W.W. MARTENS R.D.
J. Am. Chem. Soc. (1950) 72 1842
48. KRAUS C.A. CARNEY E.S. JOHNSON W.C.
J. Am. Chem. Soc. (1927) 49 2206
49. Travaux non publiés. Laboratoire de Chimie Physique H.E.I.Lille
50. SCHETTLER P.D.
Ph. D. dissertation Yale Univ. New Haven (Conn.) (1963)
51. NASBY R.D.
Ph. D. dissertation Univ. of Texas Austin (Texas) (1968)
52. HODGINS J.W.
Can. J. Research (1949) 27 B 861
53. KRAUS C.A. LUCASSE W.W.
J. Am. Chem. Soc. (1922) 44 1941
54. KRAUS C.A. LUCASSE W.W.
J. Am. Chem. Soc. (1923) 45 2251
55. FRAPPE G.
D.E.S. Lille (1958)
56. FILBERT A.M.
Ph. D. dissertation Univ. of Pennsylvania (1964)
57. MARSHALL P.R. HUNT H.J.
J. Phys. Chem. (1956) 60 732
58. CASTEL J.
Thèse Lille (1970)

59. DAMAY P. DEPOORTER M. CHIEUX P. LEPOUTRE G.
Communication faite au Colloque WEYL II
Cornell University ITHACA (N.Y.) juin 1969
60. DAMAY P.
Communication personnelle
61. JOLLY W.L.
dans Solvated Electron (référence 32) p. 30
62. GUNN S.R. GREEN L.C.
J.Chem. Phys. (1962) 36 368
63. KRAUS C.A. SCHMIDT F.C.
J. Am. Chem. Soc. (1934) 56 2297
64. CANDELA G.
Ph. D. dissertation Boston University (1952)
65. DYE J.L. LEPOUTRE G. MARSHALL P.R. PAJOT P.
dans Solutions Metal-Ammoniac (référence 11) p. 92
66. N.B.S.
Selected values of chemical thermodynamic properties
N.B.S. Circular N° 500 (1952)
67. COULTER L.V. SINCLAIR J.R. COLE A.G. ROPER G.C.
J. Am. Chem. Soc. (1959) 81 2986
68. KIRSCHKE E.J. JOLLY W.L.
Inorg.Chem. (1967) 6 885
69. LAITINEN H. NYMAN C.
J. Am. Chem. Soc. (1948) 70 3002
70. COULTER L.V.
J. Phys. Chem. (1953) 57 553
71. LATIMER W.M. JOLLY W.L.
J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 4147
72. LEPOUTRE G.
Thèse Lille (1957)
73. JORTNER J.
J. Chem. Phys. (1959) 30 839
74. HASING J.
Ann. Physik. (1940) 37 509

75. JORTNER J. NOYES R.M.
J. Phys. Chem. (1966) 70 770
76. COMPTON D.M. BRYANT J.F. CESENA R.A. GEHMEN B.L.
dans Pulse Radiolysis
Edité par M. EBERT
Distribué par ACADEMIC PRESS (London) 1965 p. 43
77. OSBORNE N.S. VAN DUSEN M.S.
Bull. Bureau of Standards (1918) 14 439
78. OVERSTREET R. GIAUQUE W.F.
J. Am. Chem. Soc. (1937) 59 254
79. SCHINDEWOLF U. VOGELGESANG A.
Angew. Chem. Internat. Edit. (1967) 6 1076
80. DESAGHER S. PERICHON J. BUVET R. Rev.Gen.Elect.(1968) 77 1701
81. International Critical Tables Vol. III p. 239
82. GORDON S. HART E.J. RABANI J.
Disc. Faraday Soc. (1963) 36 193
83. MATHESON M.S. RABANI J.
J. Phys. Chem. (1965) 69 1324
84. GOTTSCHALL W.C. HART E.J.
J. Phys. Chem. (1967) 71 2102
85. HART E.J. GORDON S. FIELDEN E.M.
J. Phys. Chem. (1966) 70 150
86. BELLONI J.
J. Chim. Phys. (1966) 63 1281
87. JACKMAN D.C. KEENAN C.W.
J. Inorg. Nucl. Chem. (1968) 30 2047
88. JOLLY W.L.
Chem. Rev. (1952) 50 351
89. PAJOT P. DEMORTIER A. LEPOUTRE F.
dans Solutions Metal-Ammoniac (référence 11) p. 206
90. ANDREW E?R?
Nuclear Magnetic Resonance
Distribué par Cambridge Univ. Press. 1955

91. REMPEL R.C.
dans N.M.R. and E.P.R. Spectroscopy Edité par Varian Associates.
Distribué par PERGAMON PRESS 1960 p. 232
92. CALVERT R. CORNELIUS J.A. GRIFFITHS V.S. STOCK D.I.
J. Phys. Chem. (1958) 62 47
93. NAIDITCH S.
dans Solutions Metal-Ammoniac (référence 11) p. 113
94. LIND J.E. SWOLENIK J.J. FUOSS R.M.
J. Am. Chem. Soc. (1959) 81 1557
95. FUOSS R.M.
J. Phys. Chem. (1969) 66 1191
96. JUSTICE J.C.
J. Chim. Phys. (1969) 66 1193
97. HNIZDA V.F. KRAUS C.A.
J. Am. Chem. Soc. (1949) 71 1565
98. FUOSS R.M. ACCASCINA F.
Electrolytic Conductance
Distribué par INTERSCIENCE PUBL. (N.Y.) 1959 p. 195-6
99. FREDENHAGEN CADENBACH
Z. Anorg. Allegem. Chem. (1930) 1 186
100. HERLEM M.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 1687
101. PLESKOV V.A. MONOSZON A.M.
J. Phys. Chem. (URSS) (1935) 6 513
102. CUEILLERON J. CHARBET M.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1956) 802
103. CHARLOT G. TREMILLON B.
dans les Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels
Fondus
Distribué par GAUTHIERS-VILLARS (Paris) 1963 p. 266

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le .13. Mai..... 19.70.

La Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKI

Tu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

